N° D'ORDRE
132

THÈSES

présentées

à la Faculté des Sciences de l'Université de Lyon

pour l'obtention
du titre d'Ingénieur-Docteur

par

Francis PAILHÈS
Ingénieur E. S. C. I. L.

Première Thèse

Contribution à l'Étude de la Stabilité à la Lumière et à la Chaleur du Polyamide 6.6 en Présence de Matières Grasses

Deuxième Thèse

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 18 Novembre 1961 devant la Commission d'Examen

J. COLONGE . . . Président
J. DREUX . . . . . } Membres du Jury
C. EYRAUD . . . . }
P. ROCHAS . . . . }

LYON
Ronéotypie : LYON-COPIES
2, Petite-Rue-Pizay, 2
1961

N° D'ORDRE
132

THÈSES

présentées

à la Faculté des Sciences de l'Université de Lyon

pour l'obtention
du titre d'Ingénieur-Docteur

par

Francis PAILHÈS

Ingénieur E. S. C. I. L.

Première Thèse

Contribution à l'Étude de la Stabilité à la Lumière et à la Chaleur du Polyamide 6.6 en Présence de Matières Grasses

Deuxième Thèse

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 18 Novembre 1961 devant la Commission d'Examen

J. COLONGE . . . Président

J. DREUX . . . . . } Membres du Jury
C. EYRAUD . . . . }
P. ROCHAS . . . . }

LYON
Ronéotypie : LYON-COPIES
2, Petite-Rue-Pizay, 2
1961

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

UNIVERSITE de LYON - FACULTE des SCIENCES

DOYENS HONORAIRES

MM. LONGCHAMBON,
DOUIN,
MOUSSA.

PROFESSEURS HONORAIRES

MM. LOCQUIN,
De LARAMBERGUE,
DOEUVRE,
SOLLAUD,
MENTZER,
MOUSSA.

DOYEN

M. GAUTHIER H.

ASSESSEUR

M. BRACONNIER.

PROFESSEURS

MM. LONGCHAMBON,	Minéralogie.
DEJARDIN,	Physique Générale.
DOUIN,	Botanique.
EYRAUD H.,	Calcul Différentiel et Intégral.
COURTY,	Chimie-Physique.
PRETTRE,	Chimie Industrielle.
KUHNER	Microbiologie et Mycologie.
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée.
PARIS	Chimie Minérale.
AUMERAS	Chimie.
COLONGE,	Chimie Organique.
FLANDRIN	Géologie Appliquée.
JANIN	Physique expérimentale.
BERNARD,	Physique industrielle.
DUFAY J.,	Astronomie.
NIGON	Zoologie expérimentale.
GAUTHIER H.,	Géologie.
VIRET,	Géologie.
WAUTIER,	Zoologie.
CHOPIN,	Chimie biologique.
CUEILLERON,	Chimie.
BRACONNIER,	Mathématiques
EYRAUD Ch.,	Chimie Physique appliquée.

MM.	JAFFARD,	Méthodes Mathématiques de la Physique.
	SARAZIN,	Physique nucléaire.
	BOIDIN,	Botanique.
	PERES,	Physiologie.

PROFESSEURS sans CHAIRE

MM.	BOUTILLIER,	Minéralogie.
	MESNARD,	Physique.
	DREUX,	Chimie organique.
	GRANDMONTAGNE,	Physique.
	LAFOUCRIERE,	Physique nucléaire.
	TEICHNER,	Chimie industrielle.
	GAUME,	Physique.
	MERLIN,	Chimie M.P.C.
	PACHECO,	Chimie Biologique.
	PAVANS de CECCATTY,	Zoologie.
	PHILBERT,	Physique nucléaire.

MAITRES de CONFERENCES

MM.	DEPRAZ,	Physique nucléaire.
	FERON,	Mathématiques.
	BERSILLON,	Physiologie végétale S.P.C.N.
	DAVID L.,	Géologie.
	GAUTHIER J.,	Chimie.
	LAFORGUE,	Physique.
	LEGAY,	Zoologie expérimentale S.P.C.N.
	UZAN,	Physique S.P.C.N.
	CHENEVOY,	Géologie appliquée.
Mlle	MAITROT,	Physique
MM.	CHANEL,	Psychophysiologie.
	ASCH,	Physique.
	DUFAY M.,	Physique.
	GINET,	Zoologie.
	MAURY,	Mathématiques.
	MICHEL,	Minéralogie.
Mme	ERICSON,	Physique Générale.

MAITRES de CONFERENCES ADJOINTS

MM.	PIERRON,	Chimie.
	LEMONDE,	Physique.

SECRETAIRE PRINCIPAL HONORAIRE

M. ROUX.

SECRETAIRE PRINCIPAL

M. BURNET.

A MES MAITRES ,

Hommage de respect et de profonde gratitude.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550016_0009

A MES PARENTS ,

Témoignage affectueux et reconnaissant.

A MA FEMME ,

Témoignage de gratitude et de sincère affection.

Le travail que nous présentons a été effectué dans les Laboratoires du CENTRE de RECHERCHES de la SOIERIE et des INDUSTRIES TEXTILES, affilié à l'INSTITUT TEXTILE de FRANCE.

Nous tenons à exprimer à son Directeur, Monsieur ROCHAS, toute notre reconnaissance pour la compétence et la sollicitude avec lesquelles il a dirigé nos travaux, et à Messieurs RIVAT et le Chanoine PINTE, ses Président et Vice-Président, nos remerciements pour leurs conseils bienveillants.

Monsieur le Professeur COLONGE, Directeur de l'Ecole Supérieure de Chimie Industrielle de LYON, nous a fait également l'honneur insigne de nous donner ses précieux conseils, et d'accepter la présidence de notre jury, où nous trouvons aussi Messieurs les Professeurs EYRAUD et DREUX, ce dont nous les remercions vivement.

Nous exprimons aussi notre reconnaissance à la Société RHODIACETA, dont l'appui matériel nous a permis de mener à bien notre étude, et en particulier à Monsieur P. LOMBARD, Président de la Société RHODIACETA, à Monsieur L. PRANAL, Directeur Général de la Société RHODIACETA, à Monsieur A. MOREL, Directeur au Département NYLON-TERGAL, et à Monsieur F. ECOCHARD, Chef du Service d'Etudes Physiques de la Société RHODIACETA, dont l'intérêt bienveillant, les conseils éclairés et l'expérience nous ont beaucoup aidés dans notre tâche.

Remercions encore Messieurs PARISOT, Directeur du LABORATOIRE de CHIMIE de l'INSTITUT TEXTILE de FRANCE, et CANNEPIN, pour les idées et les résultats de leurs travaux qu'ils ont bien voulu nous communiquer au cours de nos recherches.

Nous remercions Monsieur HENNO, Chef du Laboratoire de PHYSIQUE du C.R.S.I.T. et ses Collaborateurs, pour l'exécution magistrale des appareils mécaniques et pour leurs indications concernant les techniques du contrôle des propriétés physiques des fibres, Madame PIERRET, Chef du Laboratoire de CHIMIE du C.R.S.I.T., pour ses conseils et ses suggestions, et enfin nos Camarades du Laboratoire de Recherches du C.R.S.I.T. pour l'amical concours que nous avons toujours trouvé auprès d'eux.

CHAPITRE I

INTRODUCTION

Parmi les nombreux problèmes soulevés au cours de l'utilisation des Polyamides, celui de leur dégradation et de leur jaunissement est des plus importants. Les causes de ces préjudices sont sans doute nombreuses, souvent obscures, et parfois d'apparence contradictoire.

Quelques considérations théoriques élémentaires, ainsi qu'une étude bibliographique, nous ont permis de penser que les matières grasses jouaient un rôle considérable dans ces altérations des Polyamides. C'est la raison pour laquelle s'est posé le problème plus précis de l'action des matières grasses sur le Polyamide 6.6, au porter et au cours du lavage. Mais il importait de faire une étude analytique de la question, en nous ramenant à une série - type essentielle de composés constituant les matières grasses, et en fixant les conditions d'imprégnation et de vieillissement du Polyamide 6.6. Une heureuse coïncidence fait que trois acides gras homologues entrent en forte proportion dans la composition du savon ordinaire d'une part, du sébum d'autre part, la sueur renfermant surtout des composés minéraux en solution. Les trois acides gras sont les acides :

- stéarique : $CH_3-(CH_2)_{16}-COOH$
- oléique : $CH_3-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$
- linéolique : $CH_3-(CH_2)_4-CH=CH-CH_2-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$

Considérant comme bien connues les propriétés classiques du rancissement des deux derniers, nous nous sommes proposés de faire l'étude de la contribution de chacun de ces acides gras, dans les phénomènes de jaunissement et de dégradation du Polyamide 6.6. Cette étude comportera essentiellement deux chapitres :

1) L'action des acides gras sous l'effet de la lumière,
2) L'action des acides gras sous l'effet de la chaleur à 80°C.

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

L'étude bibliographique, qui nous a amenés à justifier notre choix des corps gras à utiliser, se divise en cinq parties :

1 - Le jaunissement du Nylon vierge à plus de 100°C ou à la lumière,

2 - La composition du sébum, de la sueur et des savons,

3 - La rétention des corps gras par les Polyamides,

4 - Le jaunissement des Polyamides par les corps gras,

5 - Les processus d'oxydation des corps gras éthyléniques.

1 - Jaunissement du Polyamide 6.6 à la lumière ou à température élevée.

De nombreux travaux ont été effectués, en ce qui concerne le jaunissement et la dégradation des Polyamides à la chaleur et à la lumière. Mais les conditions opératoires adoptées étaient assez éloignées des conditions normales de traitement et d'utilisation. En particulier, les auteurs qui ont fait les études thermiques ont opéré à des températures toujours supérieures à 100°C. Les principales publications ont été passées en revue par ROCHAS et MARTIN (1) dans un récent travail de thèse. Rappelons cependant qu'on a observé maintes fois une dégradation du Polyamide 6,6 sous l'action de la lumière (2, 3, 4, 6) avec libération d'eau, oxyde de carbone, alcool éthylique (3) et formation hypothétique de peroxydes (2, 6). SCHWEMMER a observé un jaunissement dans l'ultra-violet de longueur d'onde inférieure à 300 mμ (5), tandis que l'on s'accorde pour attribuer une influence catalytique au bioxyde de titane, dans le procoessus de dégradation (4, 6). Les auteurs des essais effectués à la chaleur ont mis en évidence l'influence prépondérante des groupements aminés sur le jaunissement (1, 7, 8). Au cours du chauffage de fibres de Polyamide 6,6, le nombre de groupements aminés décroît tandis que le jaunissement et la dégradation augmentent (1, 8), et le blocage par l'urée protège le Polyamide contre cet effet (7). Quant à la théorie du jaunissement thermique, elle a donné lieu à des avis partagés. Certains auteurs avaient pensé que le jaunissement s'accompagnait d'une dégradation avec rupture des liaisons CH_2-CO et dégagement d'ammoniac (9). MARTIN et ROCHAS n'ont observé aucune modification du pourcentage d'azote total et ont émis l'hypothèse de la formation de cycles pyrroliques en bouts de chaîne pour expliquer le jaunissement (1).

2 - Composition de la sueur, du sébum et des savons.

La sueur renferme des matières organiques telles que l'urée, l'acide urique, la sérine, l'acide lactique après un effort, et de petites quantités de glycérides donnant parfois naissance à des acides gras sous l'action d'enzymes bactériens. Elle contient aussi un peu de glucose, mais surtout du chlorure de sodium. Voici les proportions de ces divers constituants pour un individu donné, en comparaison avec la composition de l'urine, en mg/100 cm_3. (10).

	SUEUR	URINE
NaCl	34,64	57,02
Sulfates	0,16	21,77
Phosphates	traces	5,38
Alcali (en NaOH)	4,18	2,49
Matières organiques	22,92	139,65

De plus, on trouve des vitamines, et le pH est compris entre 4 et 8, acide chez les rhumatisants, alcalin chez les urémiques (11, 12, 13, 14).

La composition du sébum a été déterminée d'abord par extraction à l'acétone sur l'avant-bras de plusieurs individus. On a trouvé ainsi 29 % d'acides libres, dont les deux tiers de non saturés (indice d'iode de 62 - 75), 36 % d'acides gras combinés et 32 % d'insaponifiables. Ces derniers ont donné 14 % de cholestérol, 46 % d'hydrocarbures, 8 % d'alcools saturés et non saturés (15). Des précisions ont été apportées successivement par les mêmes auteurs. Dans les insaponifiables, ils ont trouvé, plus tard (16) 5 à 10 % de squalène, des paraffines normales, 14 à 20 % d'alcools, 14 à 19 % de cholestérol et du tocophérol (0,2 mg/gr. de sébum); en ce qui concerne les acides gras et leurs glycérides, des analyses par chromatographie en phase vapeur sur les esters méthyliques ont donné, entre autres acides de C_7 à C_{18}, 3,64 % d'acide laurique et isomères, 6,35 % d'acide myristique et isomères, 9,05 % d'acide palmitoléique et isomères, 24,2 % d'acide palmitique, 35,6 % d'acide oléique et 8 % d'acide stéarique. Les acides à deux doubles liaisons, du type linoléique s'y trouvent dans une faible proportion (environ 1 %) (17). On n'a pas signalé la présence d'acides à 3 doubles liaisons conjuguées.

Voici, résumée dans un tableau, la composition approximative du sébum :

SEBUM	
ACIDES GRAS LIBRES : 29%	INSAPONIFIABLES : 32 %
TRIGLYCERIDES : 36%	
Acides saturés de C_7 à C_{18} 45 %	Cholestérol 14 %
Acides monoéthyléniques 50 %	Squalène 5 à 10 %
Acides polyéthyléniques et divers	Alcools 20 %
	Paraffines 40 %
	Tocophérol traces

En ce qui concerne les savons, on sait que ceux-ci, fabriqués à partir d'huiles végétales (olive et arachide), contiennent de 65 à 80 % d'acide oléique, 5 à 20 % d'acide linoléique, le reste des matières grasses étant constitué d'acides dits "concrets", c'est-à-dire saturés (palmitique et stéarique), et d'insaponifiables (18).

3 - Rétention des corps gras par les Polyamides.

Il convient de séparer les références de la littérature en deux groupes :

D'une part :

a) les travaux concernant la sorption des savons et détergents par les textiles,

D'autre part :

b) ceux relatifs à la rétention des souillures dûes aux secrétions de la peau.

a) Faute d'avoir pu préciser la nature physico-chimique de la rétention des produits de lavage par les textiles, les auteurs l'ont appelée "adsorption", parfois "absorption", ou tout simplement "sorption". Parmi les méthodes classiques de dosage des quantités de détergents retenus par les fibres, les plus courantes consistent à prélever une partie aliquote de la solution et à la titrer en présence d'indicateur coloré. Certains auteurs ont ainsi mis au point le dosage des anioniques par les cationiques, en présence de bleu de bromophénol comme indicateur (19,20) ou par le bleu de méthylène en présence de chloroforme (21, 22, 23). D'autres auteurs préconisent des méthodes basées sur la

mesure de la tension superficielle des solutions (24, 25). Mais les premiers travaux intéressants concernant les Polyamides ont été effectués par WEATHERBURN, ROSE et BAYLEY. Ces auteurs ont étudié en premier lieu la sorption des savons de sodium par différentes fibres, parmi lesquelles le Nylon (26), puis la sorption de certains détergents (27). La sorption des savons a été déterminée par dosage de parties aliquotes des solutions à 0,1 %, avant et après immersion et agitation de quantités fixées de fibres, à 70°C. Le dosage était effectué par hydrolyse du savon, extraction à l'éther, et neutralisation par la soude N/100 (28). Les résultats montrent que si le Nylon absorbe légèrement plus de savon (du laurate à l'oléate) que le coton, il en retient, par contre, beaucoup moins que la laine et la rayonne viscose, le rapport molaire acide gras / alcali absorbés étant assez voisin de l'unité. Ils ont constaté en outre que la longueur de chaîne, et par suite le degré d'hydrolyse du savon jouait un rôle dans ce rapport, et que l'addition d'une certaine quantité de soude à la solution diminuait considérablement la quantité d'acide gras absorbé. La conclusion de leurs travaux est que les fibres ont une forte affinité pour certains composants des solutions de savons, ce qui doit être considéré plus comme un processus de réaction chimique qu'une adsorption physique. Ils tirent des conclusions analogues dans leur étude sur la sorption des détergents qu'ils dosent par la méthode d'Epton (22). Dans le processus complexe du phénomène, interviendraient des facteurs comme la charge électrophorétique, le degré d'ionisation et la présence de groupes chimiquement réactifs, sans oublier les charges électrostatiques des fibres. D'autres auteurs ont étudié par des procédés classiques la rétention des surfactifs ioniques par les fibres textiles (29, 30, 31, 32, 33). Parmi les travaux les plus récents, il faut signaler l'étude comparative de la sorption de divers savons et anioniques par 4 Polyamides : Perlon, Nylon 6.6, Rilsan, et Nylon 610 (35). Des méthodes de dosage des non-ioniques ont aussi été données (34). Certains auteurs ont encore étudié le dépôt des savons calcaires sur les textiles (36), la détergence du Nylon et du Térylène par microscopie (37), la migration des liquides dans les ensembles textiles (38), qui a montré que l'acide oléique grimpait proportionnellement à la racine carrée du temps.

En marge de ces travaux, il faut porter une attention particulière sur les nouvelles techniques des radiotraceurs, appliquées au genre de dosage qui nous préoccupe. MEADER et FRIESS (39) ont ainsi pu faire l'étude du lavage et du rinçage de la laine et du coton à diverses températures, par l'alkyl-aryl sulfonate et le palmitate de sodium, en eau dure et en eau distillée. Le procédé a été de plus en plus appliqué depuis lors, d'abord à l'étude de la sorption du dodécylbenzène sulfonate de sodium (40), puis des charges (41) par le coton, au contrôle du rinçage de la laine par l'emploi de palmitate de sodium marqué au carbone 14 (42), à la vitesse de diffusion propre des agents tensio-actifs dans le Nylon (43).

b) Les matières grasses constituant les salissures des tissus au porter ont retenu également l'attention d'un certain nombre de chercheurs. BROWN avait analysé les constituants gras qui s'accumulent sur un col, et avait trouvé une variété d'acides gras, des graisses neutres et des insaponifiables, représentant environ 1 % du poids du tissu (44). OLDENROTH a analysé les produits des salissures de tissus de coton, polyesters et Polyamides, et trouvé qu'elles contenaient, entre autres produits minéraux et organiques, des matières grasses, jusqu'à 7 gr/200 gr de tissu (45). POWE et MARPLE ont trouvé également des quantités importantes d'acides gras dans les souillures, en remarquant que les acides insaturés se trouvaient en plus faible quantité que dans le sébum, ce qu'ils attribuent à l'oxydation et à la polymérisation de ces produits (46).

Cette dernière constatation est en accord avec les observations de WALTER, qui mentionne en outre la formation de savons de calcium, de magnésium et de fer à partir des acides gras libérés (47). WEATHERBURN et BAYLEY ont également fait des travaux, concernant, cette fois, l'effet de la torsion de fils d'acétate sur la quantité de souillures retenues. Ils ont trouvé que la rétention passe par un maximum lorsque la torsion croît, ce qui est parfaitement logique (48). Pour ce qui concerne la lipophilie des Polyamides, si certains auteurs pensent qu'elle est caractéristique de ce genre de polymère (49, 50), d'autres pensent qu'au contraire, les Polyamides absorbent moins de matières grasses que les autres tissus (51, 52, 53, 54, 55).

4 - Jaunissement des Polyamides par les corps gras.

Les proportions des matières grasses retenues par les Polyamides et leur composition ont souvent donné lieu à des controverses; les auteurs sont cependant d'accord pour affirmer qu'elles sont une cause importante du jaunissement des tissus, bien qu'elles ne soient certainement pas la seule. Certains auteurs avaient d'abord attribué à la seule sueur l'effet de coloration des textiles au porter (56). Ce n'est que plus tard qu'on a discriminé l'action de la sueur de celle du sébum (51, 52) ce qui n'était pas évident à priori, puisque les deux constituants se mélangent au moment de leur secrétion par la peau. OLDENROTH a ainsi constaté que les tissus en Polyamide jaunissent plus que le coton sous l'action du sébum, malgré une rétention plus faible (51). VIERTEL conclut également à un jaunissement marqué des tissus, aussi bien naturels que synthétiques, sans qu'il y ait une relation directe entre la proportion de résidu gras et le degré de jaune (52). Les mêmes auteurs tirent les mêmes conclusions dans des publications plus anciennes (57) ou plus récentes (45). WALTER invoque l'influence catalytique du fer sur la résinification des matières grasses secrétées par la peau (58), ce qui rend

le lavage plus difficile. OLDENROTH avait déjà signalé l'inconvénient qu'il y avait à utiliser une eau ferrugineuse (51), tandis que BRYNER considère que le jaunissement est dû, dans ce cas-là, aux ions Fe^{3+} (59). Il faut rapprocher les observations de WALTER de celles de CHENDOR concernant l'influence catalytique du fer sur l'instabilité des savons (60). L'influence des savons résiduels, par suite d'un rinçage défectueux, a été également signalée par plusieurs auteurs (61, 62, 63) ce qui a incité d'autres à préconiser l'emploi de détergents synthétiques de préférence aux savons, car ils jauniraient moins (64, 65). D'autres enfin avaient constaté, avant OLDENROTH, que le Nylon se salissait moins vite et se lavait mieux que le coton (54) ou étudiaient les conditions d'emploi de certains détergents pour obtenir un degré de blancheur optimum (66, 67).

5 - Les processus d'oxydation des corps gras éthyléniques.

Les processus de dégradation oxydante et de jaunissement des matières grasses, en particulier de celles qui comportent des chaînes paraffiniques à une ou plusieurs doubles liaisons, ont fait l'objet de travaux innombrables.

Nous nous contenterons de résumer l'essentiel de la théorie exposée récemment par NAUDET (68) et de donner le principe du dosage des peroxydes (69).

Le phénomène de l'altération oxydante des corps gras comprend deux étapes distinctes. Dans un premier temps, les chaînes grasses éthyléniques fixent l'oxygène moléculaire de l'air en formant des peroxydes. Dans un deuxième temps, ces peroxydes instables évoluent spontanément pour donner trois types de composés: des chaînes grasses monomères ayant conservé leur condensation en carbone mais ayant une ou plusieurs fonctions oxygénées supplémentaires et qu'on appelle produits secondaires d'oxydation, des produits de dégradation résultant de la rupture des liaisons C-C au voisinage de la fonction peroxyde, des produits de polymérisation provenant de l'union des chaînes peroxydées entre elles ou avec d'autres chaînes non peroxydées.

a) Formation des peroxydes

Les peroxydes formés seraient en majeure partie des hydroperoxydes (95 %), les fonctions éthyléniques étant respectées. Le mécanisme réactionnel, résultant d'une activation photochimique ou thermique sur l'un des deux carbones en α de la liaison éthylénique, serait le suivant :

$$R\text{-}CH_2\text{-}CH{=}CH\text{-}CH_2\text{-}R' \xrightarrow{-H^*} R\text{-}\overset{*}{C}H\text{-}CH{=}CH\text{-}CH_2\text{-}R' \xrightarrow{+\,O_2}$$

$$R\text{-}\underset{O\text{-}O^*}{C}H\text{-}CH{=}CH\text{-}CH_2\text{-}R' \text{ , qui, } + R\text{-}CH_2\text{-}CH{=}CH\text{-}CH_2\text{-}R' \longrightarrow$$

$$R\text{-}\underset{O\text{-}OH}{C}H\text{-}CH{=}CH\text{-}CH_2\text{-}R' + R\text{-}\overset{*}{C}H\text{-}CH{=}CH\text{-}CH_2\text{-}R' \text{ etc...}$$

Cette action s'accompagne d'ailleurs d'une isomérisation cis-trans. Les monohydroperoxydes résultant de l'attaque d'une seule fonction d'un acide gras diinsaturé, tel le peroxyde linoléique, peuvent fixer une deuxième molécule d'oxygène en donnant un diperoxyde.

b) Décomposition des peroxydes.

Des produits d'oxydation secondaire peuvent se former, tels des cétones α - éthyléniques, par perte d'eau, ou des dihydroxydes par un processus plus compliqué, impliquant un dégagement d'oxygène atomique.

Les produits de décomposition, dont la formation est favorisée par certains ions métalliques, sont des aldéhydes et des acides, dont la condensation en carbone pourra aller de 1 à 12, avec prédominance de produits en C_8 et C_9.

Quant aux produits de polymérisation, encore peu connus, ils se formeraient à partir des acides polyéthyléniques, les acides monoéthyléniques ne présentant pas, aux bas niveaux d'oxydation, de possibilité dans ce sens. Les polymères formés seraient plus solubles dans les solvants polaires que dans les solvants apolaires.

c) Enfin, les méthodes citées par WOLFF pour doser les peroxydes sont basées soit sur l'oxydation de l'iodure de potassium en iode et titration de celui-ci par le thiosulfate, (70, 71) soit sur l'oxydation du fer ferreux en fer ferrique, et dosage de ce dernier par le thiocyanate, (72). Les résultats donnent toujours des valeurs par défaut, car l'iode libéré se fixe sur les doubles liaisons (73).

C H A P I T R E II

METHODES de TRAVAIL

1 - MATIERES UTILISEES : TISSU de POLYAMIDE 6.6, ACIDES GRAS

Pour effectuer nos recherches, il convenait de choisir un Polyamide d'utilisation courante, et des acides gras d'une pureté aussi grande que possible.

1-1 - TISSU de POLYAMIDE 6.6

Nous avons employé du Polyamide 6.6 Nylon sous forme de tissu, qui était celle qui convenait le mieux pour le genre d'étude qui nous était proposée.

Le tissu, désencollé, préformé et blanchi au chlorite, selon les procédés industriels, a été soigneusement rincé pour éliminer les résidus d'encollage et de produits de blanchiment. De cette façon, nous avions un tissu neutre vis-à-vis de l'iodure de potassium acidulé, ce qui était fondamental pour les essais de vieillissement qui constituent notre travail.

Les caractéristiques essentielles du tissu, fils chaîne et trame, sont les suivantes :

Torsion Nominale	= 200 Z
Torsion réelle	= 230 Z
Nombre de Brins	= 23
Titre Nominal	= 70 deniers
Titre réel	= 81 den. soit 9 Tex (Polyamide rétracté)
Résistance à la Rupture	= R = 37 gr/Tex $\pm$ 1
Allongement de Rupture	= A % = 21,5 % $\pm$ 1,5
Compte	= 51
Duitage	= 38
Taux de Cendres	= 0,48 %, en majeure partie du Bioxyde de Titane.

Viscosité Intrinsèque dans l'acide formique à 90 % :

$[\eta] = 0,95 \pm 0,02$

Les méthodes de mesure des ténacités et des viscosités intrinsèques, qui ont été un instrument d'importance capitale pour notre travail, seront décrites en détail plus loin.

1-2 - ACIDES GRAS

Il importe en premier lieu de préciser le degré de pureté des trois acides : stéarique, oléique et linoléique. Nous avons employé des produits PROLABO de pureté différente, fonction de la difficulté de leur fabrication.

AINSI :

- l'acide stéarique employé est dit "pour usages scientifiques" donc très pur,
- l'acide oléique est "purifié" c'est-à-dire moins pur, mais ne contenant, en principe, qu'un millième d'impuretés,
- l'acide linoléique est "technique" c'est-à-dire encore assez pur pour permettre un travail de recherches.

Nous avons fait plusieurs sortes de vérifications de la pureté des deux derniers : des mesures d'indices de réfraction, d'indices d'iode et d'indices d'acides.

1-2-1 - MESURE des INDICES de REFRACTION

Les mesures effectuées au réfractomètre d'ABBE ont donné :

- pour l'acide oléique :

  $n^{23°} = 1,4573$ (1,4563 d'après RIVALS).

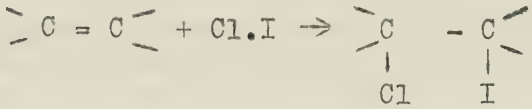
- pour l'acide linoléique :

  $n^{20°} = 1,4671$ (1,4688 d'après le traité de GRIGNARD)

1-2-2 - MESURE des INDICES d'IODE

Les mesures ont été effectuées par la méthode de WIJS préconisée par l'Association Française de Normalisation (74). La méthode est basée sur l'action d'une solution de monochlorure d'iode

sur les corps gras possédant des doubles liaisons, selon la réaction :



282 gr. d'acide oléique pur fixant en théorie 1 mole d'iode, soit 254 gr, 100 gr. d'acide doivent en fixer $\frac{25400}{282}$ soit : I.I = 90,0 gr. qui est l'indice d'iode théorique de l'acide oléique.

Or, 4 essais effectués par la méthode de WIJS nous ont donné pour I.I = 79,2 - 78,5 - 79,5 - 79,8 soit : I.I = 79,2 $\pm$ 0,7, ce qui donne, comme pourcentage de liaisons $>C=C<$ par rapport à la théorie, 88 %.

De la même façon, l'acide linoléique a donné 142 - 143 - 145,3 - 144 soit I.I = I43,6 $\pm$ 1,6 (PROLABO garantit seulement un indice d'iode de 135), ce qui donne par rapport à I.I théorique (181,5), 79 % de liaisons $>C=C<$.

1-2-3 - MESURE des INDICES d'ACIDE, CONSERVATION, pH

Le dosage de 1 millimole environ d'acide gras par NaOH $\frac{N}{10}$ dans 25 cm3 de mélange alcool-éther, en présence de phénolphtaléine, a donné :

- pour l'acide oléique, des indices d'acide de 205 - 203,5 - 202 soit I_A = 203,5 $\pm$ 1,5 au lieu de 198,5 pour l'indice théorique.

- pour l'acide linoléique, des indices d'acide de l'ordre de 205 à 210 (200 théorique).

Ceci montre que nos acides gras contiennent toujours des quantités plus ou moins importantes de produits de dégradation acides, en corrélation avec l'abaissement de l'indice d'iode. Cependant, leur conservation en atmosphère d'azote à 5°C, a permis de les utiliser, pendant plus de deux ans, sans qu'il y ait eu une modification notable de leurs propriétés.

Enfin, le pH déterminé approximativement au papier indicateur PROLABO, s'est trouvé compris entre 3 et 4 (dans la mesure où une telle appréciation a un sens).

2 - METHODE de MESURE des TENACITES et des ALLONGEMENTS de RUPTURE.

Un abaissement de la résistance à la rupture, ou ténacité des fils de Polyamide 6.6, peut nous donner un premier renseignement sur la dégradation subie par le Polyamide au cours du vieillissement.

Nous avons effectué les mesures, systématiquement sur les fils trame du tissu, au dynamomètre à plan incliné SCOTT qui travaille à vitesse constante avec enregistrement graphique de la force et de l'allongement.

Les essais ont toujours été effectués en atmosphère conditionnée (20°C - 65 % H.R.) après une nuit de conditionnement. Les résultats sont la moyenne d'au moins 10 essais, et exprimés en grammes par Tex. (Un Tex représentant une caractéristique pondérale, et par suite dimensionnelle, d'un fil de 1 gramme, long de 1.000 mètres)

En fait, nous avons dû souvent faire 30 à 40 mesures de ténacités sur diverses parties du tissu, pendant nos essais, pour avoir un seul résultat. Ceci semble dû à une hétérogénéité locale, à une attaque par points résultant de variations de cristallinité de la fibre, avant ou en cours de traitement.

Les allongements de rupture sont exprimés en pourcentage de la longueur de l'éprouvette avant l'essai.

3 - METHODE de MESURE de la VISCOSITE des SOLUTIONS de POLYAMIDE - CALCUL de la MASSE MOLECULAIRE.

A côté de techniques utilisées pour déterminer les masses moléculaires des polymères, telles que l'osmométrie, l'ultracentrifugation ou la diffusion de la lumière, celle qui est basée sur les propriétés viscosimétriques des polymères en solution a particulièrement retenu notre attention. En effet, un polymère en solution présente une viscosité relative qui est une fonction croissante de sa concentration et de sa masse moléculaire.

3-1 - GENERALITES

La formule de POISEUILLE donne la viscosité absolue d'un liquide qui s'écoule à la vitesse "v" dans un tube capillaire vertical de longueur "l" et de rayon "r" ;

$\eta = \frac{\pi pr^4}{8 v l}$ p étant la pression qui provoque l'écoulement, et qui est proportionnelle à la densité "d" du liquide.

Si η est la viscosité absolue d'un polymère en solution dans un solvant approprié et η_o la viscosité absolue du solvant pur, on appellera viscosité relative le rapport :

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_o} = \frac{t}{t_o} \times \frac{d}{d_o}$$ où t, t_o d'une part et d et d_o de l'autre, sont les temps d'écoulement et les densités respectives de la solution et du solvant pur. Or, pour des solutions assez diluées, on peut confondre d et d_o et écrire :

$$\eta_r = \frac{t}{t_o} .$$

On définit alors la viscosité spécifique :

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_o}{\eta_o} = \frac{t - t_o}{t_o} = \eta_r - 1$$

Pour des solutions très diluées où il ne se produit pas d'intéraction moléculaire, η_{sp} est proportionnel à la concentration exprimée en gr/100 cm3 . On appelle le rapport $\frac{\eta_{sp}}{c}$ viscosité réduite. Aux concentrations plus élevées la viscosité réduite n'est pas constante, mais on peut définir une grandeur limite quand c tend vers o. Cette limite s'appelle la viscosité intrinsèque $[\eta]$, qui est une grandeur propre du polymère, indépendante de c :

$$[\eta] = \lim_{c \to o} \frac{\eta_{sp}}{c}$$

La viscosité intrinsèque est déterminée graphiquement en extrapolant la courbe $\frac{\eta_{sp}}{c} = f(c)$ jusqu'à c = o.

Les deux premiers termes du développement en série de cette fonction constituent la formule de HUGGINS (75) :

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + K[\eta]^2 c$$ où K est une constante dépendant du polymère considéré.

La résolution de cette équation permet de calculer la viscosité intrinsèque à partir de la viscosité spécifique à la concentration c :

$$[\eta] = \frac{\sqrt{1 + 4 K \eta_{sp}} - 1}{2 K c}$$

Cette loi étant établie, il s'agissait de trouver une relation entre la viscosité intrinsèque $[\eta]$ et la masse moléculaire "M" d'un polymère. STAUDINGER (76) a établi expérimentalement la relation :

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = K M \text{ où } K = \text{Cte}$$

Mais on s'est rendu compte rapidement que cette loi n'était pas générale. C'est pourquoi KUHN (77) MARK (78) et HOUWINK (79) ont proposé la relation :

$[\eta] = K M^{\alpha}$ où K et α sont des constantes déterminées graphiquement à partir de la droite d'équation $\log. [\eta] = \log K + \alpha \log. M$, relative à un polymère de poids moléculaire connu.

La masse moléculaire viscosimétrique déterminée de cette façon, est intermédiaire entre la masse moléculaire en nombre M_n et la masse moléculaire en poids M_p.

Ce sont les deux formules de HUGGINS et de MARK - HOUWINK, que nous avons appliquées.

3-2 - CHOIX du SOLVANT du POLYAMIDE, CALCUL de M.

Le solvant le plus approprié, quant à sa stabilité et à son pouvoir solvant et non dégradant, s'avère être l'acide formique à 90 %.

A 25°C, pour le Polyamide 6.6, les constantes K et α prennent les valeurs $K = 11.10^{-4}$ et $\alpha = 0,72$ (80)

Il s'ensuit que $[\eta] = 11.10^{-4}. M^{0,72}$ d'où, par un simple calcul logarithmique $M = 13000 [\eta]^{1,39}$

3-3 - MESURE des VISCOSITES

Nous avons utilisé des viscosimètres à capillaire du type BAUME de caractéristiques moyennes suivantes :

- Diamètre du capillaire : 0,5 mm.
- Longueur du capillaire : 10 à 12 cm.
- Capacité de l'ampoule : 1,5 à 2 cm3.
- Temps d'écoulement t_0 de HCOOH à 90 %, à 25°C : 60 à 90 sec.

Les corrections de HAGENBACH et de COUETTE relatives à l'énergie cinétique et à la longueur du capillaire n'ont pas été faites, car elles sont négligeables devant les erreurs de mesures dûes à l'hétérogénéité du tissu vieilli. De plus, l'erreur introduite dans les résultats étant systématique, elle n'affecte pas leur valeur comparative.

Les concentrations de solutions de Polyamide étaient toujours voisines de 0,5 gr/100 cm3. Les viscosimètres et la solution étaient placés dans un tube à fond rond lui-même immergé dans un thermostat à 25°C $\pm$ 0,1°. Les mesures des temps d'écoulement étaient effectuées au moins une heure après la dissolution et 1/4 d'heure après l'introduction dans le thermostat, au moyen d'un chronomètre à 30 secondes/tour et gradué en 1/10èmes de seconde.

Nous justifierons l'application de cette méthode à un polyamide imprégné de matières grasses, vieilli ou non.

Les résultats sont la moyenne d'au moins deux, le plus souvent de trois mesures.

4 - DEFINITION ET MESURE du JAUNISSEMENT

Lors de nos tout premiers essais d'application d'acides gras sur du tissu de Polyamide, et de leur vieillissement en atmosphère ordinaire, il est apparu que deux d'entre eux avaient provoqué un jaunissement important, appréciable par un simple examen visuel.

Pour exprimer numériquement et de façon précise ce phénomène, nous avons effectué les mesures colorimétriques des échantillons à l'aide du photocolorimètre TOUSSAINT-PINTE (81). Cet appareil comprend essentiellement une source de lumière, 6 filtres WRATTEN-KODAK, couvrant le spectre visible, une cellule photoélectrique transmettant les intensités lumineuses sous forme d'intensité

de courant sur un galvanomètre. Les rayonnements ultra-violets et infra-rouges de la source étaient absorbés par un filtre spécial laissant passer la lumière visible. Un porte-échantillon permettait de comparer l'intensité lumineuse diffusée par le témoin de Polyamide blanc (intensité fixée à 100 sur le galvanomètre) avec celle diffusée par le Polyamide jauni. Nous avions ainsi, dans chaque longueur d'onde, le pourcentage de lumière diffusée par rapport au témoin blanc.

Nous avons mesuré l'intensité du jaunissement par le coefficient de jaune, défini comme suit :

$C_j = (J + O) - (V + B)$ où J et O sont les pourcentages de lumière diffusée dans le Jaune et l'Orangé, V et B dans les couleurs complémentaires, Violet et Bleu.

Les échantillons jaunis, en présence d'acides gras, étant d'un jaune franc, nous avons rarement fait appel à la formule définie par MARTIN et qui donne la différence de coloration (1).

Notons que l'on commence à se rendre compte par simple examen visuel qu'un tissu est jaune, à partir d'une valeur de coefficient de jaune de 5 à 6 unités.

REMARQUE

Nous avons vérifié, avant de commencer les mesures, les intervalles de longueurs d'onde transmises par chacun des filtres, au monochromateur à prisme tournant.

Nous avons ainsi trouvé les intervalles suivants en mμ :

- ROUGE : 612-705 (maximum à 680)
- ORANGE : 575-665 (" 620)
- JAUNE : 552-625 (" 575)
- VERT : 510-565 (" 530)
- BLEU : 430-480 (" 460)

et pour le VIOLET-MAGENTA, deux intervalles de transmission 400-485 et 630-720, ce qui montre que c'est un mélange de lumières Violette, Bleue et Rouge qu'il transmet.

Les mesures effectuées avec ce dernier filtre auraient été faussées. C'est pourquoi, nous lui avons ajouté, chaque fois que nous l'avons utilisé, un filtre à ultra-violets, qui transmet

dans le visible entre 400 et 525 mμ et entre 700 et 745 mμ . Les deux filtres combinés ne transmettent pratiquement plus qu'entre 400 et 485 mμ , avec un maximum à 410 mμ .

5 - METHODE et APPAREIL d'IMPREGNATION du TISSU

Nous avons pris des bandes de tissu de 15 cm. x 100 cm. que nous avons imprégnées d'acides gras en solutions benzéniques. Les trois acides gras se dissolvent bien dans le benzène à 20°C, sauf l'acide stéarique, dont la limite de solubilité est de 3 % à cette température, ce qui était suffisant pour nos essais.

Le benzène présente l'avantage de ne pas être trop volatil comme c'est le cas de l'éther, et par suite, ne donne pas lieu à des variations trop rapides de concentration.

L'appareil utilisé pour imprégner les bandes de Polyamide a été conçu et construit dans les Laboratoires du C.R.S.I.T. Il est constitué essentiellement de deux rouleaux en laiton chromé de 20 cm. de long, sur 4 cm. de diamètre, d'une petite cuve d'une contenance de 250 cm3 environ et destinée à contenir l'acide gras en solution, d'un moteur d'une puissance de 40 w. et d'un support. Le rouleau supérieur est amovible et pèse 2,035 Kg. La cuve est munie de guides en baguette de verre, de façon à permettre une immersion uniforme et constante de la bande, qui passe ensuite entre les rouleaux chargés d'essorer le tissu. Le moteur, dont la rotation est démultipliée, permet le passage d'une bande en 2 minutes exactement.

Avant de commencer les essais, une précaution s'imposait : Nous avons vérifié que le passage entre les deux rouleaux n'entraînait pas un écrasement du tissu, donc aucune perte de ténacité, ce qui aurait faussé nos mesures ultérieures. Dix mesures sur du Polyamide "témoin" ont donné :

Résistance à la Rupture : R = 35,5 gr/Tex.
Allongement % : A %= 20,6

Après dix passages entre les rouleaux, nous avons obtenu :

R = 35,5 gr/Tex.
A % = 20,4

6 - METHODE de DETERMINATION de la QUANTITE de MATIERE GRASSE

Nous avons, ensuite, mis au point la méthode d'imprégnation proprement dite, nous permettant de prévoir, avec une reproduc-

tibilité satisfaisante, la proportion d'acide gras retenu par le Polyamide dans des conditions précisées.

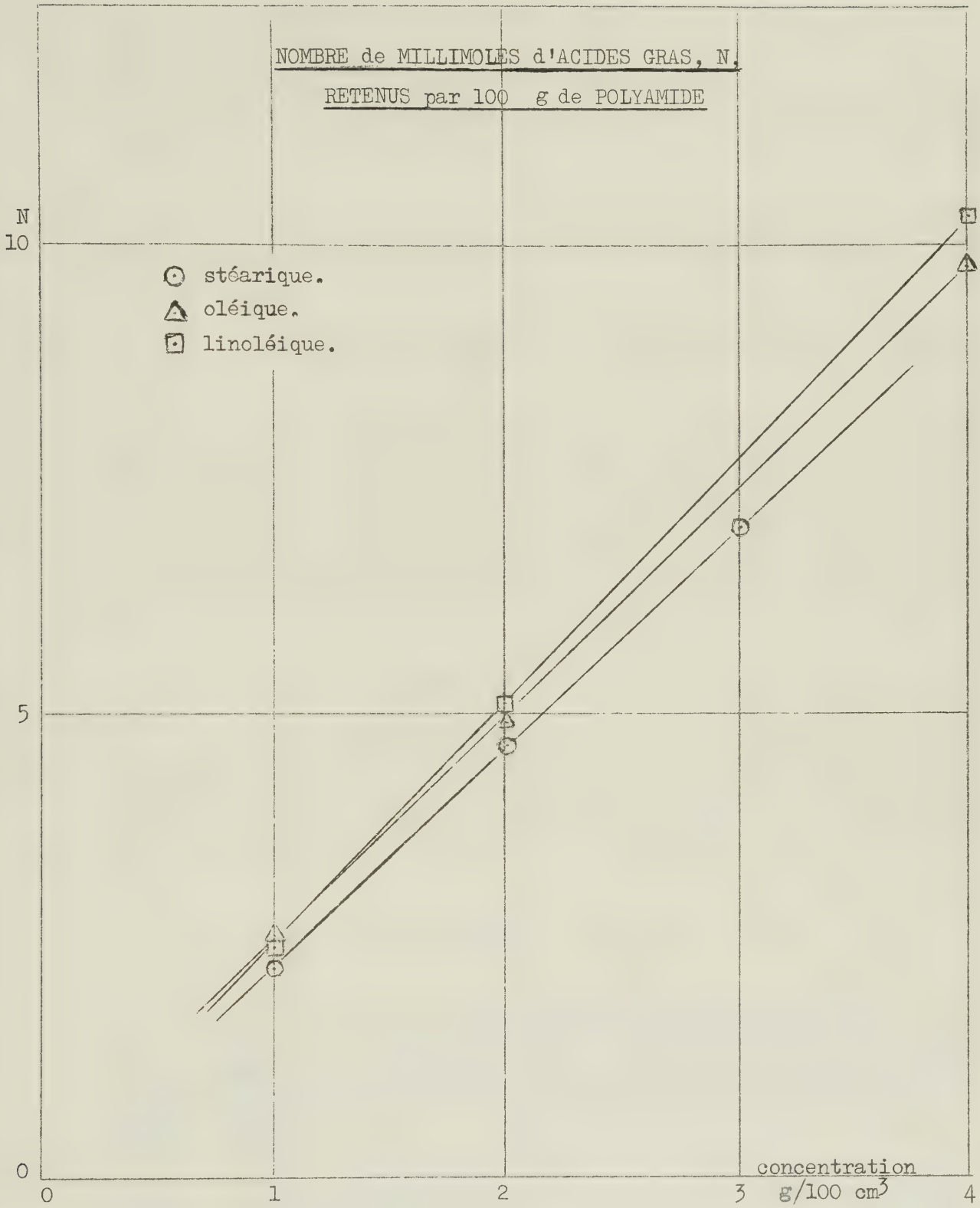
Nous nous sommes inspirés du procédé classique d'extraction au Soxhlet (82). Pour cela, nous avons imprégné les bandes de Polyamide de 15 cm. x 100 cm. et de poids connu successivement par des solutions à 3-2 et 1 % en acide stéarique et 4-2 et 1 % en acides oléique et linoléique. L'opération était toujours effectuée en chambre de conditionnement à 20°C et 65 % H.R. Ensuite, nous avons extrait, chaque fois, au Soxhlet de 250 cm3, et pesé l'acide gras résiduaire, après évaporation du benzène pendant une nuit sur l'étuve à 100°C. Nous avons vérifié, sur les premiers essais que 10 extractions de 10 minutes chacune suffisaient à extraire la quasi totalité de l'acide extractible. Il reste, en effet, de l'acide gras après extraction, si poussée soit-elle. Des essais de vieillissement de tissus extraits l'ont prouvé. Nous avons pesé l'extrait sec et obtenu les résultats ci-dessous, avec la précision indiquée, l'acide stéarique ayant été employé en solution à 3 % au début, et les deux autres à 4 %. Par ailleurs , nous avons vérifié que l'acide gras résiduaire ne subissait pas de variation très importante de poids à l'air en 24 heures.

Chaque résultat est la moyenne d'au moins 5 essais :

TABLEAU N° 1

NOMBRE de MILLIMOLES d'ACIDES GRAS RETENUS par 100 gr. de TISSU en FONCTION de la CONCENTRATION de la SOLUTION

	CONCENTRATION de l'ACIDE. gr/Cm3	POURCENTAGE d'ACIDES GRAS RETENU	NOMBRE de MILLIMOLES d'ACIDE/ 100 gr. de FIBRES	PRECISION
1° - ACIDE STEARIQUE				
solide P_F = 69°	3 %	1,97 ± 0,05	6,94 ± 0,16	2,3 %
P_E = 383°	2 %	1,32 ± 0,03	4,63 ± 0,10	2,2 %
	1 %	0,65 ± 0,03	2,29 ± 0,10	4,4 %
2° - ACIDE OLEIQUE				
liquide, P_F = 14°	4 %	2,75 ± 0,05	9,74 ± 0,20	2 %
P_E = 286°	2 %	1,37 ± 0,03	4,85 ± 0,10	2 %
sous 100 mm.	1 %	0,71 ± 0,02	2,52 ± 0,08	3 %
3° - ACIDE LINOLEIQUE				
liquide, P_F = 11°	4 %	2,86 ± 0,03	10,22 ± 0,11	1,1 %
P_E = 230°	2 %	1,41 ± 0,05	5,05 ± 0,16	3,1 %
sous 16 mm.	1 %	0,70 ± 0,02	2,49 ± 0,06	2,5 %


NOMBRE de MILLIMOLES d'ACIDES GRAS, N,
RETENUS par 100 g de POLYAMIDE
N
10
5
0
stéarique.
oléique.
linoléique.
0
1
2
3
4
concentration
g/100 cm3

Il apparaît nettement, d'après ces chiffres, que la quantité d'acide gras retenu est proportionnelle à sa concentration. Les trois droites représentatives, nombre de millimoles d'acides gras retenus par 100 gr. de fibre = f (c) sont décalées, ce que l'on peut attribuer soit à un effet de substantivité sur la fibre, plus marqué pour les acides éthyléniques, soit à un début d'oxydation de ces acides.

Par ailleurs, l'alignement très satisfaisant des points, nous a permis d'interpoler aux concentrations intermédiaires chaque fois que nous l'avons désiré.

7 - METHODE de PREPARATION de TUBES SCELLES en VUE du VIEILLISSEMENT

Pour faire un travail à la fois rigoureux et rapide, il convenait d'effectuer le vieillissement du Polyamide imprégné d'acides gras dans des conditions bien déterminées. Le pourcentage d'acide gras retenu étant déterminé par l'étalonnage préalable, restaient à effectuer les essais en atmosphères choisies, et de grande pureté. C'est ce que nous avons réalisé en opérant en tubes scellés dans lesquels nous avions introduit auparavant l'atmosphère désirée grâce à un appareil à vide poussé.

7-1 - TUBES SCELLES

Les bandes de Polyamide imprégnées d'acides gras étaient enroulées à l'intérieur de tubes de 30 cm. de long sur 2,8 cm. de diamètre. Nous soudions à chacun de ces tubes un capuchon hémisphérique prolongé par un tube de 5 à 6 mm. de diamètre, ce qui portait le volume total à environ 200 cm3 après scellement (Essais à la chaleur seulement).

7-2 - APPAREIL à VIDE

Nous avons fait le vide pendant 24 h. avant chaque essai, dans le tube soudé à la partie convenable de l'appareil à vide. Celui-ci, décrit par ailleurs (1), est constitué essentiellement de deux pompes à vide (vide primaire, vide secondaire), d'une jauge de Mac LEOD, de deux pièges à anhydride phosphorique, d'un autre piège à neige carbonique, d'un robinet à trois voies et d'un manomètre à mercure.

Le vide primaire (10^{-1} à 1 mm. Hg) est réalisé par une pompe à palettes, le vide secondaire par une pompe à diffusion de

mercure (10^{-4} mm. Hg). La jauge de Mac LEOD permet, par application de la loi de Mariotte au gaz raréfié, de mesurer le vide qui règne dans l'appareil. Les pièges sont des absorbeurs d'humidité. Le robinet à trois voies permet le remplissage et la purge du tube, et le manomètre le contrôle de la pression du gaz introduit dans le tube. Enfin, deux flacons-laveurs à acide sulfurique et à anhydride phosphorique nous permettaient de débarrasser les gaz, avant remplissage, de leurs impuretés, et, en particulier de la vapeur d'eau. Nous avons effectué trois purges avant chaque remplissage de gaz. Nous avons effectué le scellement des tubes lorsque la pression de gaz introduit était de 700 mm. de mercure, pour permettre à la partie chauffée de s'aplatir et non d'éclater au cours du chauffage.

7-3 - ATMOSPHERES UTILISEES

Nous avons utilisé d'abord l'air, l'oxygène pur, l'azote pur, l'air + la vapeur d'eau, l'oxygène + la vapeur d'eau, l'azote + la vapeur d'eau.

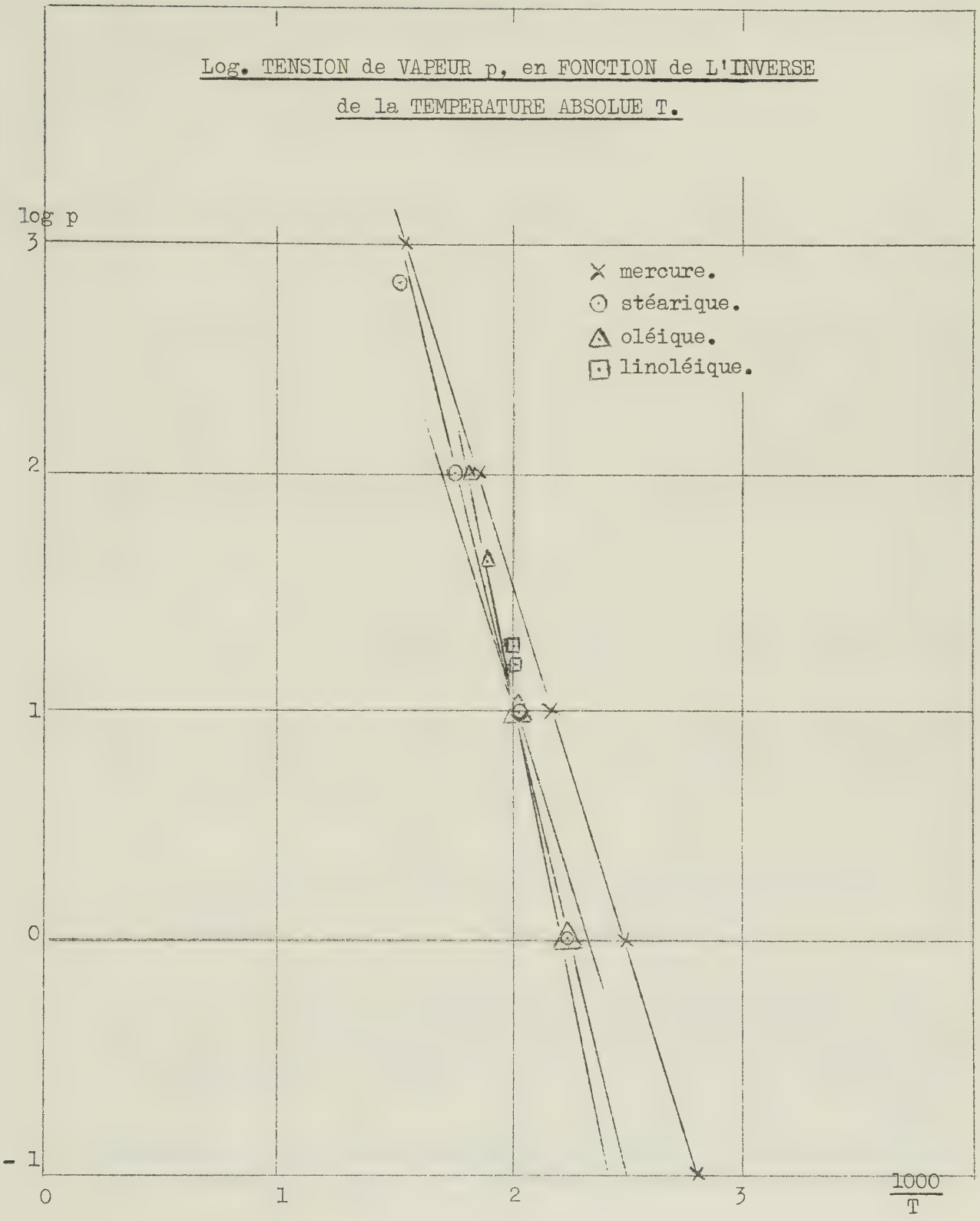
La vapeur d'eau a été introduite, dans les essais préliminaires, en faisant barboter les gaz dans un appareil à vapeur d'eau, préchauffé à 40°C. Vu l'imprécision sur la quantité d'eau introduite nous avons opéré par la suite à l'aide d'ampoules scellées de 1 cm3 de contenance maximum.

Nous avons également préparé des tubes vides de toute atmosphère.

L'azote utilisé était de l'azote R, contenant encore 0,1 % d'oxygène, que nous avons éliminé avant chaque essai en présence d'azote, par passage à 450°C, sur cuivre réduit. Le cuivre oxydé était régénéré par chauffage au rouge et immersion dans l'alcool méthylique réducteur.

7-4 - VERIFICATION THEORIQUE et PRATIQUE de la NON VOLATILITE des ACIDES GRAS dans le VIDE

7-4-1 - Nous avons tout d'abord tracé les droites $\log.p = f\left(\frac{1}{T}\right)$ qui représentent la variation du logarithme de la pression de vaporisation (ou de sublimation), en fonction de l'inverse de la température absolue où l'on opère. Or, la droite du mercure se trouve au-dessus de celles des acides gras, ce qui montre que ceux-ci sont moins volatils que le mercure, et, par suite, ne doivent pas se vaporiser sous le vide de la pompe à mercure (83).


Log. TENSION de VAPEUR p, en FONCTION de L'INVERSE
de la TEMPERATURE ABSOLUE T.
log p
3
2
1
0
- 1
0
1
2
3
1000/T
mercure.
stéarique.
oléique.
linoléique.

7-4-2 - Nous avons ensuite essayé de volatiliser (ou sublimer) les trois acides gras sous le vide précité. Pour cela, nous avons mis :

- 123,0 mg. d'acide stéarique,
- 171,5 mg. d'acide oléique,
- 293,4 mg. d'acide linoléique,

dans 3 tubes-matières, placé ceux-ci dans l'absorbeur à CO_2 sous vide. Après 19 heures, les poids n'avaient pas varié de ^{0}0,1 mg.

7-4-3 - Nous avons vérifié, enfin, s'il se produisait une volatilisation sur tissu, de l'acide linoléique imprégnant une bande de 11,890 g. Dans un premier essai, après 3 lavages à l'air sec, et après l'avoir laissé 24 heures sous vide, le poids d'acide extrait au Soxhlet a été trouvé de 0,335 mg. soit 2,82 % du poids de la bande. Dans un deuxième essai identique, mais après 3 lavages à l'air humide, le poids d'acide a été trouvé de 0,333 mg. soit 2,80% ce qui est dans les normes exactes de la méthode de contrôle mise au point plus haut.

8 - VALIDITE des MESURES de VISCOSITE

8-1 - VARIATION du TEMPS d'ECOULEMENT du SOLVANT LORSQU'ON Y INTRODUIT des ACIDES GRAS

Du tissu de verre, vieilli à la chaleur et sous oxygène, en présence de 2,2 % d'acides gras, dans les mêmes conditions que le Polyamide a été mis en présence d'acide formique à 90 % dans les conditions de dissolution du Polyamide.

Le temps d'écoulement du solvant pur t_o, était de 89,6 sec., celui du solvant mis en présence d'acide oléique vieilli sur tissu de verre de 89,1 sec., celui du solvant mis en présence d'acide linoléique vieilli sur tissu de verre de 88,9 sec.

Quant au temps d'écoulement du solvant en présence d'acide stéarique, il avait une valeur moyenne de 89,6 sec. mais présentait des petites variations de 0,2 à 0,3 sec. autour de cette valeur ; ceci était dû aux particules solides d'acide stéarique qui s'accrochent sur les parois du capillaire au cours de l'écoulement.

Par ailleurs, des mesures de viscosité du Polyamide imprégné de 2,8 % d'acide linoléique non vieilli, ont donné comme valeur moyenne $[\eta] = 0,91$, c'est-à-dire une valeur de 4 % par défaut.

Or, le calcul d'erreur sur t_o appliqué aux mesures avec acide gras vieilli sur verre donne, dans le cas le plus défavorable, une erreur de l'ordre de 2 %. Cette erreur n'est pas gênante, car elle est systématique et de l'ordre de grandeur de celles qu'on peut faire sur la quantité d'acide gras imprégnant le tissu, et certainement inférieure à celles dues à l'hétérogénéité de l'attaque du tissu. Ce dernier inconvénient est par contre très sérieux, et nous avons dû recommencer plusieurs fois certaines mesures pour pallier au manque de reproductibilité des résultats.

La présence des acides gras sur le Polyamide est d'autant moins gênante que nous avons vérifié qu'aux erreurs de mesure près, la formule de HUGGINS est toujours valable, avec les mêmes coefficients.

8-2 - VALIDITE de la FORMULE de HUGGINS

Nous avons tracé les droites $\frac{\eta_{sp}}{c} = f(c)$ pour chaque catégorie de Polyamide : témoin non vieilli, témoin vieilli 240 h. sous oxygène à 80°C, Polyamide vieilli de la même façon en présence de 1,4 % d'acides stéarique, oléique et linoléique. Par ailleurs, les mesures ont été effectuées 3 mois après le vieillissement sous oxygène, ce qui explique les valeurs de viscosités intrinsèques inférieures à celles mesurées au moment des essais.

Nous avons opéré en dissolvant c^{gr} ($c \neq 1$) dans 100 cm^3 d'acide formique à 90 %, et en mesurant la valeur correspondante de la viscosité réduite. Nous avons répété l'opération aux concentrations $\frac{3c}{4}$, $\frac{c}{2}$ et $\frac{c}{4}$. Les 4 points obtenus nous ont permis de tracer chaque fois la droite $\frac{\eta_{sp}}{c} = f(c)$, dont l'équation est la formule de HUGGINS :

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + K[\eta]^2 c$$

De cette façon l'ordonnée à l'origine est la viscosité intrinsèque et la pente $K[\eta]^2$, d'où la valeur de K lorsqu'on connaît $[\eta]$. Il s'agissait donc de voir si la valeur graphique de $[\eta]$ pour le Polyamide témoin était bien égale à la valeur mesurée par application directe de la formule. Il s'agissait surtout de vérifier que K, prenait bien la valeur indiquée par TAYLOR (80) aussi bien dans le cas de Polyamide vierge que de Polyamide vieilli en présence d'acide gras.

C'est ce que montrent les tableaux de valeurs qui suivent et les droites correspondantes.

TABLEAU N° 2

POLYAMIDE TEMOIN NON VIEILLI

N° des ESSAIS	CONCENTRATION c	VISCOSITE SPECIFIQUE	VISCOSITE REDUITE	
1	1,1265	1,1619	1,031	$[\eta]$ = 0,93
2	0,8449	0,8698	1,029	K = 0,115
3	0,5633	0,5609	0,996	
4	0,2816	0,2671	0,949	

POLYAMIDE + ACIDE LINOLEIQUE 1,4 % + O_2 , 240 h. à 80°C

N° des ESSAIS	CONCENTRATION c	VISCOSITE SPECIFIQUE	VISCOSITE REDUITE	
1	1,0037	0,8356	0,833	$[\eta]$ = 0,76
2	0,7528	0,6057	0,805	K = 0,116
3	0,5018	0,4010	0,799	
4	0,2509	0,1921	0,766	

POLYAMIDE + ACIDE OLEIQUE 1,4 % + O_2 , 240 h. à 80°C

N° des ESSAIS	CONCENTRATION c	VISCOSITE SPECIFIQUE	VISCOSITE REDUITE	
1	1,0617	0,8103	0,763	$[\eta]$ = 0,69
2	0,7963	0,5858	0,736	K = 0,126
3	0,5308	0,3914	0,737	
4	0,2654	0,1813	0,683	

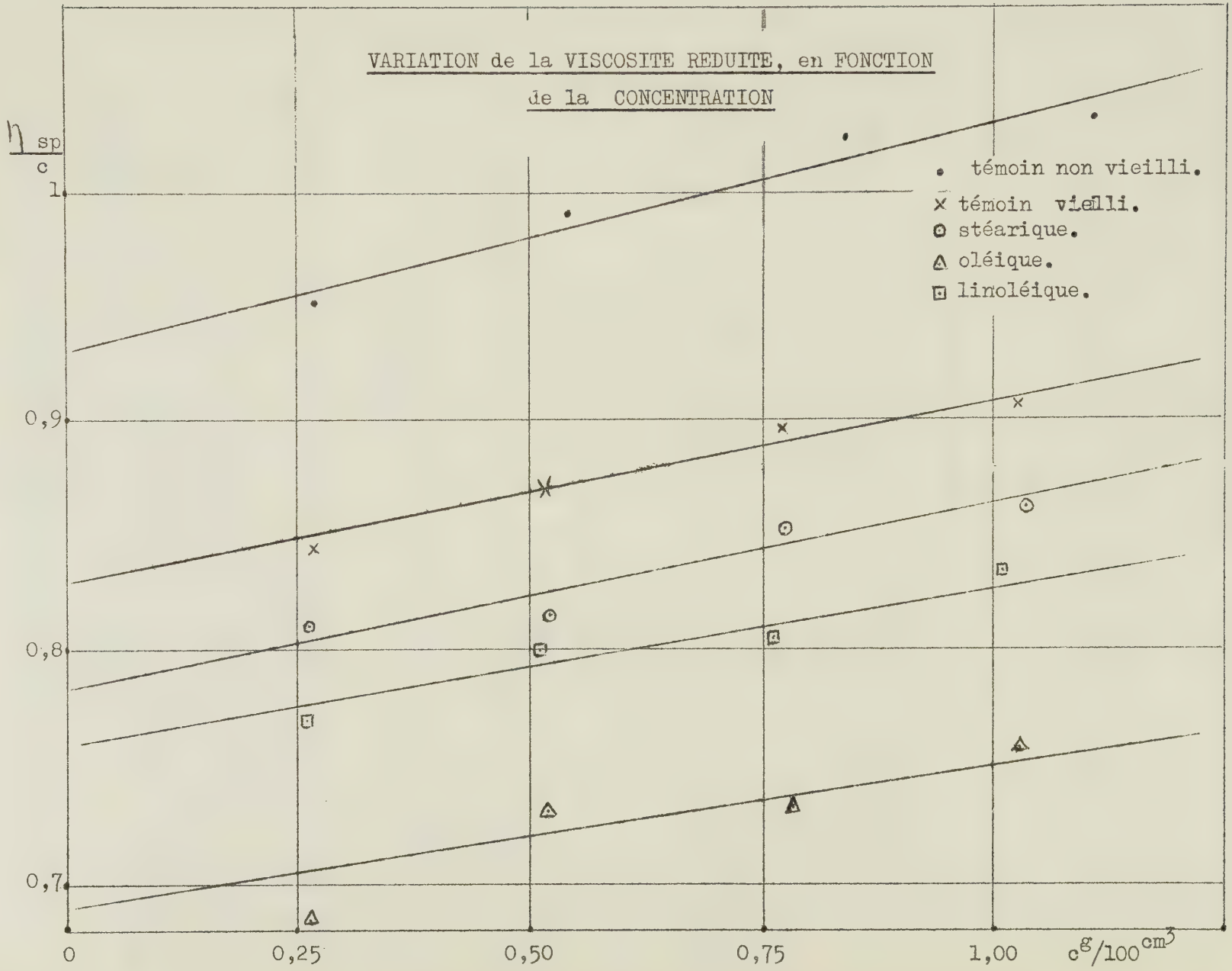
POLYAMIDE + ACIDE STEARIQUE 1,4 % + O_2 , 240 h. à 80°C

N° des ESSAIS	CONCENTRATION c	VISCOSITE SPECIFIQUE	VISCOSITE REDUITE	
1	1,0410	0,9012	0,866	$[\eta]$ = 0,78
2	0,7807	0,6627	0,849	K = 0,128
3	0,5205	0,4214	0,810	
4	0,2602	0,2101	0,807	

POLYAMIDE VIERGE + O_2 , 240 h. à 80°C

N° des ESSAIS	CONCENTRATION c	VISCOSITE SPECIFIQUE	VISCOSITE REDUITE	
1	1,0410	0,9472	0,910	$[\eta]$ = 0,83
2	0,7807	0,7059	0,904	K = 0,113
3	0,5205	0,4538	0,872	
4	0,2602	0,2197	0,844	

Nous voyons que K, prend une valeur moyenne de 0,12, qui est voisine de la valeur de 0,11 indiquée par TAYLOR.


VARIATION de la VISCOSITE REDUITE, en FONCTION
de la CONCENTRATION
η sp / c
1
0,9
0,8
0,7
0
0,25
0,50
0,75
1,00
c g/100 cm3
témoin non vieilli.
témoin vieilli.
stéarique.
oléique.
linoléique.

C H A P I T R E III

ETUDE des MODIFICATIONS du POLYAMIDE 6.6, IMPREGNE d'ACIDES GRAS, sous l'ACTION de la LUMIERE

1 - PROGRAMME d'ESSAIS

Nous nous sommes proposés d'étudier les modifications (degré de jaune, pertes de ténacité et de viscosité intrinsèque) subies par le Polyamide 6.6, en présence d'acides gras et sous l'action de trois sortes de lumières : lumière de la lampe à arc, lumière de la lampe au Xénon et lumière solaire.

Nous avons effectué, à chaque série d'essai, l'irradiation d'un témoin Polyamide vierge, et les résultats ne prennent évidemment une signification, quant à l'action des acides gras, que par comparaison avec ceux relatifs aux témoins.

2 - ESSAIS à la LUMIERE ARTIFICIELLE

Les essais en lumière artificielle ont été réalisés uniquement dans l'atmosphère ambiante, en humidité relative moyenne, de par la disposition des appareils WEATHER O-METER et XENOTEST.

2-1 - PRINCIPE et MODE d'UTILISATION du WEATHER OMETER et du XENOTEST

Le WEATHER OMETER, émet à partir d'une lampe à arc, des radiations proches ultra-violettes comportant deux maxima d'énergie vers 340 mμ et 380 mμ ainsi que des radiations visibles dont le maximum se situe vers 420 mμ. Le XENOTEST fonctionne avec une lampe au Xenon dont le spectre d'émission est proche de celui de la lumière solaire, et comporte, par conséquent, à la fois des radiations ultra-violettes, visibles et infra-rouges. Les températures sont de l'ordre de 35° à l'intérieur du WEATHER OMETER et de 45 à 48° à l'intérieur du XENOTEST. L'ensemble des échantillons à irradier fixé sur supports, tourne lentement autour de la source de lumière.

Les essais ayant été effectués sur de petits supports, les allongements n'ont pû être chiffrés de façon précise.

2-2 - RESULTATS EXPERIMENTAUX et INTERPRETATION

Les proportions d'acides gras sur le tissu étaient de 1,4 %.

Les essais, effectués pendant 20 heures et 40 heures au WEATHER OMETER et pendant 20 heures au XENOTEST, ont donné les résultats exprimés dans le tableau n° 3.

Les variations de grandeurs sont exprimées par le signe $\triangle$ %.

Des résultats de ces mesures ne découle pas de conclusions intéressantes quant à l'action des acides gras, la dégradation étant sensiblement identique pour les témoins et les autres échantillons. Tout ce que l'on peut dire, c'est que le jaunissement occasionné par l'irradiation des tissus est nul pour les témoins et ceux imprégnés d'acide stéarique, et à peine sensible sur les échantillons oléique et linoléique. Notons, par ailleurs, que les essais effectués avec l'acide stéarique ne signifient plus grand chose à la température ordinaire, du fait qu'on opère en phase hétérogène, ce qui ne sera pas le cas à 80°C (P_F acide stéarique = 69°).

(Voir tableau n°3)

TABLEAU N° 3

GRANDEURS FONDAMENTALES du POLYAMIDE 6.6 en FONCTION de la NATURE de l'IRRADIATION et du TEMPS d'IRRADIATION

	C_j	R	Δ R %	[η]	Δ [η] %	M	Δ M %	D.P.	Δ(D.P.)%
a) WEATHER OMETER 20 h.									
TEMOIN	0	32,7	- 11,6	0,71	- 25,2	8.080	- 33,2	35,7	- 33,3
STEARIQUE	0	31,4	- 15,1	0,70	- 26,3	7.920	- 34,6	34,9	- 34,8
OLEIQUE	2	30,7	- 17,0	0,71	- 25,2	8.080	- 33,2	35,7	- 33,3
LINOLEIQUE	4	30,3	- 18,1	0,68	- 28,4	7.610	- 37,1	33,6	- 37,2
b) WEATHER OMETER 40 h.									
TEMOIN	3	15,7	- 57,6	0,56	- 41,0	5.810	- 52,0	25,6	- 52,1
STEARIQUE	3	18,3	- 50,6	0,67	- 29,5	7.450	- 38,5	32,8	- 38,7
OLEIQUE	5	15,0	- 59,5	0,58	- 38,9	6.100	- 49,6	26,9	- 49,7
LINOLEIQUE	8	15,0	- 59,5	0,58	- 38,9	6.100	- 49,6	26,9	- 49,7
c) XENOTEST 20 h.									
TEMOIN	0	25,0	- 32,4	0,69	- 27,4	7.770	- 35,7	34,3	- 35,8
STEARIQUE	0	22,0	- 40,5	0,69	- 27,4	7.770	- 35,7	34,3	- 35,8
OLEIQUE	2	26,3	- 28,9	0,68	- 28,4	7.610	- 37,1	33,6	- 37,2
LINOLEIQUE	2	25,5	- 31,1	0,67	- 29,5	7.450	- 38,5	32,8	- 38,7

3 - ESSAIS à la LUMIERE SOLAIRE

Ces essais ont été effectués au cours du mois de Juin 1960, sur la terrasse du C.R.S.I.T., au moyen d'un héliostat conçu et construit dans les Laboratoires du C.R.S.I.T.

Nous avons pris le Polyamide sous forme de bandes de 7 cm. x 33 cm. plaquées exactement contre la paroi intérieure de tubes en verre pyrex de 50cm. sur 3 cm. de diamètre. Nous avons opéré sous 5 atmosphères différentes : O_2 , O_2+H_2O, N_2 , N_2+H_2O, vide, (sauf dans 2 cas où nous avons employé l'air à la place de N_2+H_2O par suite du bris accidentel des tubes correspondants).

Nous introduisions l'eau, en quantité d'environ 0,4 cm3, par l'intermédiaire d'ampoules scellées, que nous cassions à l'intérieur des tubes, après le scellement de ceux-ci, ce qui introduisait une atmosphère de vapeur d'eau saturante.

3-1 - DESCRIPTION et MODE d'UTILISATION de l'HELIOSTAT

L'Héliostat utilisé est constitué essentiellement par un porte-tubes cylindrique incliné à 45° sur un bâti et mû par un moteur électrique de 50 w. Sa vitesse de rotation était réglée à 1 tour-minute, et nous faisions subir aux tubes une rotation d'un demi-tour sur eux-mêmes deux fois par jour, de façon à avoir une exposition régulière du tissu aux rayons lumineux. L'énergie lumineuse était enregistrée par un luxmètre, constitué essentiellement par une cellule photoélectrique, un système de relais électriques, un appareil enregistreur gradué en milli-ampères-heures et une horloge totalisant les heures d'exposition pendant lesquelles l'éclairement solaire était supérieur à 20.000 lux. Nous avions placé un thermomètre dans un tube témoin contenant également une bande de Polyamide pour avoir une idée de la température moyenne régnant à l'intérieur des tubes. Nous relevions la température à chaque heure. L'exposition était effectuée en principe 10 heures par jour. Enfin, pour avoir un repère de dégradation, nous avons exposé parallèlement des témoins bleus (témoins de solidité des teintures) numérotés de 1 à 5 dans les mêmes conditions, et arrêté l'exposition lorsque le plus stable, le numéro 5, était sensiblement décoloré. Il faut noter que le spectre solaire commence vers 290 mμ , et que le verre pyrex transmet les radiations à partir de 320 mμ . De ce fait, il n'y a qu'une faible partie des radiations ultra-violettes qui est absorbée par le pyrex.

Enfin, rappelons brièvement les définitions des unités photométriques utilisées :

L'éclairement d'une surface est la quantité de lumière reçue par cette surface par seconde et par m2. L'unité d'éclairement est le lux. C'est l'éclairement que reçoit un élément de surface placé à 1 mètre d'une source de lumière ayant, dans la direction de l'élément, une intensité lumineuse de 1 bougie. La bougie est elle-même l'intensité lumineuse d'une surface de 1 cm2 présentant une brillance de 1 stilb. Enfin, on a fixé par définition à 60 stilbs la brillance du corps noir à la température de fusion du platine.

Voici le bilan des mesures enregistrées à la fin de l'insolation :

- Total des heures d'insolation = 120 heures.
- Total des heures d'insolation d'éclairement $\geq$ 20.000 lux = 67 heures 8 minutes.
- "Energie" enregistrée par le luxmètre : E = 638,5 milli-ampères-heures soit sensiblement = 3.10^6 lux-heures.
- Température moyenne, obtenue par tracé, découpage et pesée du graphique :

  température = fonction du temps : t_m = 27,8°C. (températures extrêmes = 40°C et 21°C).

3-2 - RESULTATS EXPERIMENTAUX et INTERPRETATION

Les résultats sont exprimés dans le tableau n° 4.

Ils font apparaître un jaunissement sensible du Polyamide irradié en présence des acides gras insaturés et en atmosphères oxydantes, ce qui ne saurait surprendre, puisqu'on observe ce phénomène sur du tissu laissé à l'obscurité à la température ambiante.

Ce jaunissement semble dû, en majeure partie, aux produits de rancissement des deux acides insaturés.

Par contre, nous n'avons observé aucun jaunissement des témoins et des échantillons irradiés en présence d'acide stéarique, ainsi que de tous les échantillons irradiés en atmosphères inertes et sous vide.

Nous constatons également qu'il y a eu dégradation de tous les échantillons en atmosphères oxydantes, mais que les différences de dégradation entre les témoins et les autres tissus ne sont pas très concluantes. Il est cependant bien probable que les

hydroperoxydes des acides éthyléniques formés sous l'action de la lumière favorisent la dégradation amorcée par la seule lumière.

Par ailleurs, il est frappant de noter la chute très importante des viscosités intrinsèques, et surtout des ténacités, qui s'est manifestée indifféremment sur les 4 tissus exposés en atmosphère O_2 + vapeur d'eau saturante. Ce phénomène semble trouver son explication dans la photolyse de l'eau en eau oxygénée (84).

Quant aux essais effectués sous N_2 , N_2+H_2O et vide, ils ne font apparaître aucune variation significative de ces grandeurs.

REMARQUE

Le jaunissement observé sur le Polyamide imprégné d'acide oléique et irradié en atmosphères oxydantes s'est révélé légèrement supérieur à celui observé sur le Polyamide imprégné d'acide linoléique. Ceci est contraire aux observations faites lors des essais à la chaleur.

Nous interprétons cette inversion au fait que les mesures ont été faites avec un certain décalage de temps.

(Voir tableau n° 4)

TABLEAU N° 4

GRANDEURS FONDAMENTALES du POLYAMIDE 6.6 en FONCTION de l'ATMOSPHERE de VIEILLISSEMENT

120 HEURES d'IRRADIATION par la LUMIERE SOLAIRE - T. moyenne = 27°8

ATMOSPHERES	C_j	A %	Δ A %	R	Δ R %	[η]	Δ [η] %	M	Δ M %	D.P.	Δ (DP)%
a) TEMOINS											
OXYGENE	0	16,0	- 25,6	32,0	- 13,5	0,78	- 17,9	9.200	- 24,0	40,7	- 23,9
" + H_2O	0	6,0	- 72,1	11,1	- 70,0	0,75	- 21,0	8.720	- 27,9	38,5	- 28,0
AZOTE	0	24,0	+ 11,6	38,9	+ 5,1	1,03	+ 8,4	13.540	+ 11,9	59,8	+ 11,8
" + H_2O	1	22,0	+ 2,3	36,7	- 0,8	0,99	+ 4,2	12.810	+ 5,9	56,6	+ 5,8
VIDE	0	22,8	+ 6,0	38,3	+ 3,5	0,96	+ 1,0	12.300	+ 1,7	54,3	+ 1,5
b) ACIDE STEARIQUE 2%											
OXYGENE	0	17,2	- 20,0	29,4	- 20,5	0,75	- 21,0	8.720	- 27,9	38,5	- 28,0
" + H_2O	0	5,4	- 74,9	10,3	- 72,2	0,65	- 31,6	7.140	- 41,0	31,5	- 41,1
AZOTE	0	20,4	- 5,1	36,7	- 0,8	1,01	+ 6,3	13.180	+ 8,9	58,2	+ 8,8
AIR + H_2O	0	12,0	- 44,1	22,2	- 40	0,85	- 10,5	10.370	- 14,3	45,8	- 14,4
VIDE	0	20,8	- 3,3	37,8	+ 2,2	1,00	+ 5,3	13.000	+ 7,4	57,5	+ 7,5
c) ACIDE OLEIQUE 2,1%											
OXYGENE	13	16,4	- 23,7	30,3	- 18,1	0,79	- 16,8	9.360	- 22,7	41,3	- 22,8
" + H_2O	17	5,2	- 75,9	10,0	- 73,0	0,61	- 35,8	6.540	- 46,0	28,9	- 46,0
AZOTE	3	23,2	+ 7,9	38,3	+ 3,5	0,94	- 1,0	11.940	- 1,3	52,7	- 1,5
AIR AMBIANT	13	18,5	- 14,0	33,3	- 10,0	0,86	- 9,5	10.540	- 12,9	46,6	- 12,9
VIDE	4	20,0	- 7,0	36,1	- 2,4	0,86	- 9,5	10.540	- 12,9	46,6	- 12,9
d) ACIDE LINOLEIQUE 2,1%											
OXYGENE	11	16,8	- 21,8	30,0	- 18,9	0,76	- 20,0	8.880	- 26,6	39,3	- 26,6
" + H_2O	12	5,6	- 74,0	10,8	- 70,8	0,64	- 32,5	6.990	- 42,2	30,9	- 42,2
AZOTE	4	20,8	- 3,3	38,6	+ 4,3	0,94	- 1,0	11.940	- 1,3	52,7	- 1,5
" + H_2O	4	22,4	+ 4,2	38,5	+ 4,1	0,95	0	12.100	0	53,5	0
VIDE	3	20,0	- 7,0	38,1	+ 3,0	0,97	+ 2,1	12.460	+ 3,0	55,0	+ 2,8

3-3 - ESSAIS EFFECTUES à 30°C à l'OBSCURITE, pour COMPARAISON avec les ESSAIS EFFECTUES à la LUMIERE SOLAIRE

Nous avons fait l'étude du comportement du Polyamide 6.6 à 30°C, pendant 480 h. en présence de 2,1 % d'acide gras, sous oxygène sec, et sous oxygène + 400 mg. d'eau, pour essayer de déterminer la part de l'effet thermique dans sa dégradation.

L'étuve thermostatée que nous avons utilisée est décrite dans le chapitre IV.

Les résultats consignés dans les tableaux n° 5 et 5' font apparaître un jaunissement et une dégradation à peine perceptibles, et un peu plus sensibles pour le seul essai : linoléique + O_2 + H_2O.

Les résultats relatifs à un essai, effectué dans les mêmes conditions en présence d'eau oxygénée à 130 volumes (tableau n°6), s'ils ne font apparaître aucun jaunissement, mettent, par contre, en évidence, une dégradation très nette.

En faisant la comparaison avec les essais effectués à la lumière solaire pendant 120 h. d'exposition, nous constatons que la dégradation observée alors était bien due à une oxydation photochimique. Le mécanisme de formation d'eau oxygénée par photolyse de l'eau semble également bien confirmé par l'essai effectué à l'obscurité avec H_2O_2.

(Voir tableaux n°s 5, 5', 6)

GRANDEURS FONDAMENTALES du POLYAMIDE 6.6

TABLEAU n° 5

VIEILLISSEMENT à 30°C, 480 h. en PRESENCE de 400 mg. $H_2O + O_2$

NATURE ECHANTILLON	C_j	A %	Δ A %	R	Δ R %	$[\eta]$	Δ $[\eta]$ %	M	Δ M %	D.P.	Δ (D.P)%
Témoin	0	20,7	- 3,7	37,4	+ 1,1	0,95	0	12.100	0	53,5	0
Ol. 2,1 %	3	18,8	- 12,6	37,0	0	0,93	- 2,1	11.750	- 2,9	51,9	- 3,0
Lin.2,1 %	10	19,3	- 10,2	38,4	+ 3,8	0,86	- 9,5	10.540	- 12,9	46,6	- 12,9

TABLEAU n° 5'

VIEILLISSEMENT à 30°C, 480 h. en PRESENCE d'OXYGENE SEC

NATURE ECHANTILLON	C_j	A %	Δ A %	R	Δ R %	$[\eta]$	Δ $[\eta]$ %	M	Δ M %	D.P.	Δ (D.P)%
Témoin	0	20,6	- 4,2	36,9	- 0,3	0,97	+ 2,1	12.460	+ 3,0	55,0	+ 2,8
Ol. 2,1 %	2	20,4	- 5,1	38,4	+ 3,8	0,94	- 1,0	11.940	- 1,3	52,7	- 1,5
Lin.2,1 %	5	20,6	- 4,2	38,3	+ 3,5	0,92	- 3,2	11.580	- 4,3	51,2	- 4,3

TABLEAU n° 6

VIEILLISSEMENT à 30°C, en PRESENCE de 400 mg. H_2O_2 à 130 vol/litre

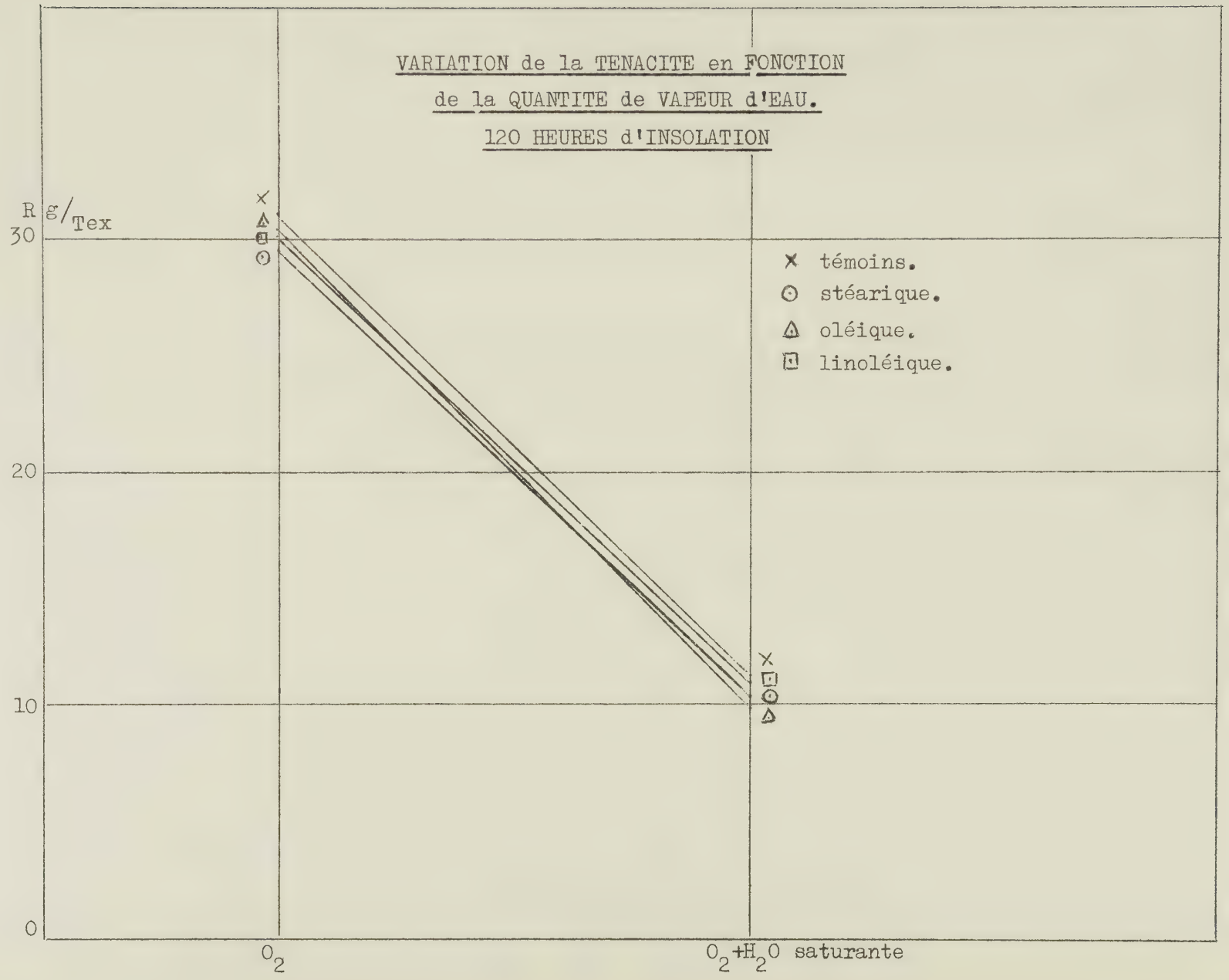
NATURE ECHANTILLON	C_j	A %	Δ A %	R	Δ R %	$[\eta]$	Δ $[\eta]$ %	M	Δ M %	D.P.	Δ (D.P)%
H_2O_2	0	11,2	- 48,0	19,9	- 46,2	0,77	- 19,0	9.030	- 25,4	39,9	- 25,4

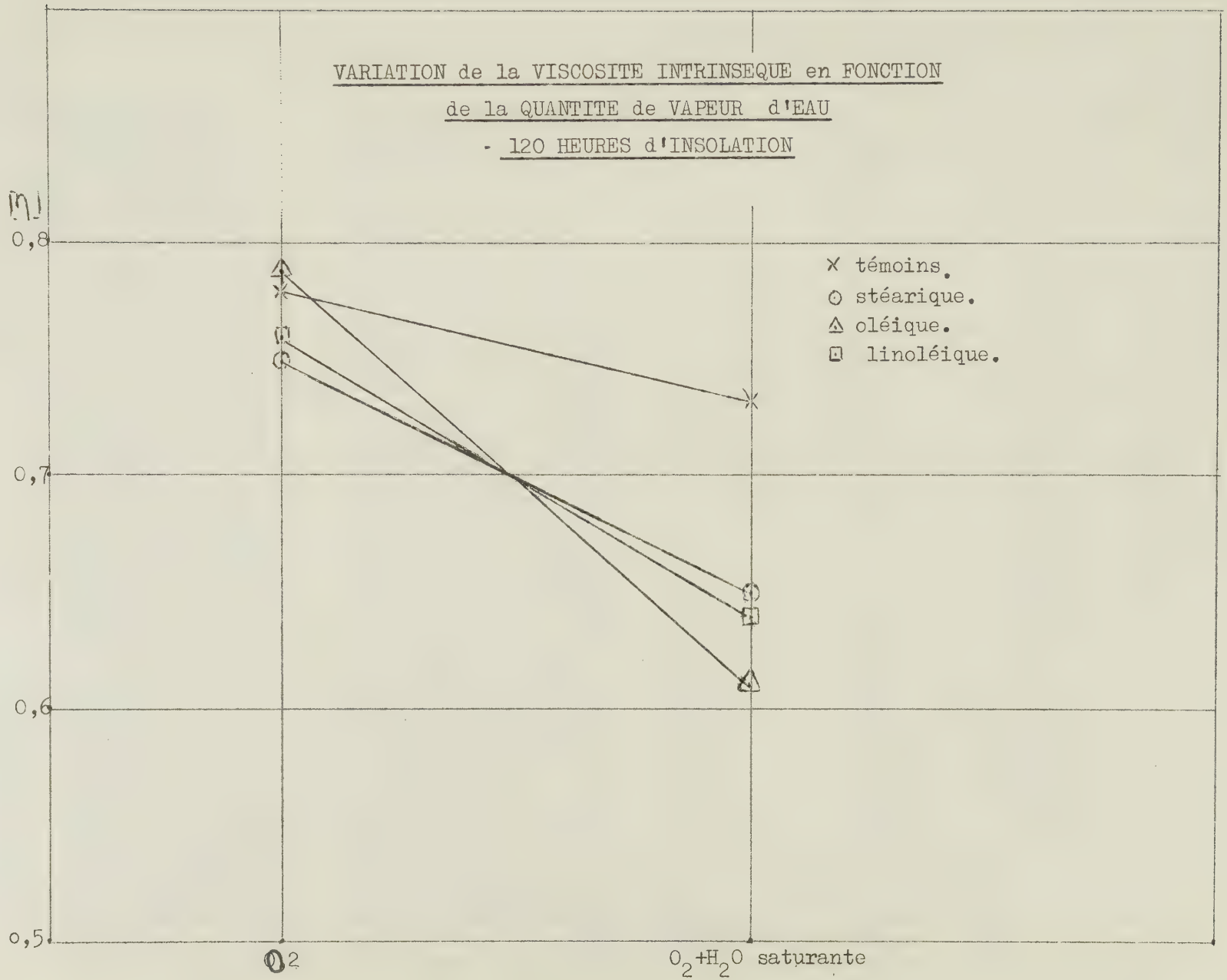
4 - CONCLUSIONS RELATIVES aux ESSAIS à la LUMIERE

Les essais que nous avons effectués, par irradiation à la lumière artificielle de Polyamide 6.6, imprégné d'acides gras, ne nous ont pas fourni de renseignements très intéressants. Nous avons pu cependant constater que les acides oléique et linoléique provoquaient, au cours de l'expérience, un léger jaunissement du tissu.

Les essais effectués par irradiation à la lumière solaire ne nous ont pas fourni non plus de résultats très significatifs concernant l'action des acides gras, à cause de la dégradation très importante subie déjà par le Polyamide vierge. L'action "jaunissante" des acides oléique et linoléique en atmosphères oxydantes s'est confirmée. Nous l'attribuons en grande partie à la coloration des produits d' oxydation et de dégradation de ces acides gras.

Indépendamment des acides gras, c'est l'action de l'eau en présence d'oxygène, qui a retenu le plus notre attention, car elle provoque une dégradation nettement plus importante sous l'effet des photons, que l'oxygène seul. Nous attribuons cet effet, à la formation d'eau oxygénée par réaction photochimique. En effet, l'eau oxygénée, qui est un oxydant relativement doux vis-àvis des Polyamides, provoquerait des ruptures de liaisons interchaînes plus fréquentes que les coupures de chaînes. C'est ce qui expliquerait les chutes de ténacité beaucoup plus grandes que les chutes de viscosité intrinsèque dans les essais précités, observation que nous avons pu reproduire lors d'un essai de dégradation à l'obscurité du Polyamide 6.6 par l'eau oxygénée.


VARIATION de la TENACITE en FONCTION
de la QUANTITE de VAPEUR d'EAU.
120 HEURES d'INSOLATION
R g/Tex
30
20
10
0
témoins.
stéarique.
oléique.
linoléique.
O2
O2+H2O saturante


VARIATION de la VISCOSITE INTRINSEQUE en FONCTION
de la QUANTITE de VAPEUR d'EAU
- 120 HEURES d'INSOLATION
[η]
0,8
0,7
0,6
0,5
témoins.
stéarique.
oléique.
linoléique.
O2
O2+H2O saturante

C H A P I T R E IV

ETUDE des MODIFICATIONS du POLYAMIDE 6.6 IMPREGNE de MATIERES GRASSES sous l'ACTION de la CHALEUR

Nous nous sommes proposés d'étudier l'action des mêmes acides gras sur le Polyamide 6.6, uniquement sous l'action de la chaleur (80°C - 240 heures).

1 - PROGRAMME d'ESSAIS

Avant de commencer cette étude, nous nous sommes posé des questions d'ordre théorique et des questions d'ordre pratique.

1-1 - Du point de vue théorique, nous nous sommes demandé si les deux acides éthyléniques (oléique et linoléique) dégradaient le Polyamide par leurs peroxydes formés sous l'action de l'oxygène, s'ils le jaunissaient, et de quelle façon (jaunissement propre ou "teinture"). Nous nous sommes demandé si la dégradation ne serait pas le résultat de l'action de leurs fonctions acides, en comparant l'effet produit par ces deux acides à celui produit par l'acide stéarique. Nous nous sommes demandé aussi, s'il y avait une différence entre les effets des acides oléique et linoléique. Enfin, nous nous sommes demandé quelle pouvait être l'influence de la quantité de chaque acide gras déposé, et de celle de la vapeur d'eau en présence.

1-2 - Du point de vue pratique, il fallait choisir une température assez voisine de celles du lavage ou des traitements habituels du Polyamide pour que notre étude présente le maximum d'intérêt pour l'application. Il fallait aussi que le traitement appliqué, en présence d'acides gras, donne des variations appréciables des grandeurs mesurées en un temps relativement court. Il fallait, de plus, que les modifications des témoins vierges soient faibles, pour pouvoir tirer des conclusions quant à l'action des acides gras.

Or, ROCHAS et MARTIN ont montré qu'à 100°C, en atmosphère d'oxygène et pendant 100 heures, le Polyamide 6.6 vierge subit une dégradation et un jaunissement à peine sensibles.

C'est pour ces raisons diverses qu'il nous a paru judicieux de choisir pour nos essais, une température comprise entre la température ordinaire et celle de l'ébullition de l'eau. Jugeant enfin, qu'une température de 50 ou 60° donnerait des résultats peu nets et des temps de vieillissement trop longs, nous avons choisi celle de 80°C. Par ailleurs, lors de nos essais préliminaires, les cinétiques de dégradation ont été jugées trop longues, même à 80°C. D'un intérêt autrement élevé, nous est apparue à priori l'étude de l'influence des quantités de réactifs, matières grasses d'une part, vapeur d'eau de l'autre, lorsqu'on opérait sous oxygène.

1-3 - CONDITIONS EXPERIMENTALES des ESSAIS de VIEILLISSEMENT

La température et le temps de vieillissement ayant été fixés respectivement à 80°C et 240 heures, les divers paramètres qu'il y avait lieu de faire varier étaient :

- La nature de l'atmosphère ambiante (oxygène, azote, etc...),
- Le degré d'humidité de l'atmosphère,
- La nature de l'acide gras,
- La quantité d'acide gras.

a) - Dans une série d'essais préliminaires, nous nous sommes attachés à déterminer l'influence de l'atmosphère de traitement et de la nature de l'acide gras. Cette série d'essais nous a également fait entrevoir quelle était l'influence de la quantité d'acide gras (O_2 sec).

b) - Dans une deuxième série d'essais, nous avons pu déterminer quelle était l'influence du degré d'humidité d'une atmosphère d'oxygène, pour une quantité d'acide gras donnée.

c) - Dans une troisième série d'essais, nous avons pu établir avec plus de netteté l'influence de la quantité d'acide gras en atmosphère d'oxygène d'humidité relative fixée.

d) Nous avons enfin vérifié, avant de conclure, quel était le comportement du Polyamide en présence d'acide gras et de vapeur d'eau seule.

2 - DESCRIPTION DE L'ETUVE THERMOSTATEE

Le vieillissement thermique du Polyamide 6.6 imprégné d'acides gras, a été effectué en étuve thermostatée à 80°C + 1°C à l'aide d'un thermomètre différentiel relié à un régulateur électrique et à une horloge enregistreuse. L'atmosphère de l'étuve était brassée par un ventilateur également automatique, pour assurer l'homogénéité de la température. La technique des tubes scellés, qui renfermaient les bandes de Polyamide de 100 cm. x 15 cm. en atmosphère désirée nous a permis d'effectuer à la fois un nombre relativement élevé d'essais.

En effet, un support en tôle d'aluminium perforé permettait de disposer jusqu'à 30 tubes dans l'étuve. Enfin, le temps de traitement de 240 heures nous a toujours permis d'y inclure deux week-ends. Nous placions les tubes un Vendredi pour les retirer 10 jours après, c'est-à-dire un Lundi. Cela nous a permis un gain de temps assez appréciable. La pression des gaz à l'intérieur des tubes, qui était de 700 mm. environ au remplissage, se trouvait être égale à $700 \times \frac{353}{293} = 840$ mmHg. c'est-à-dire de l'ordre de 1,1 atmosphère. Lorsqu'on opérait en présence d'acide éthylénique et d'air ou d'oxygène, une partie de ce dernier étant rapidement absorbée par les acides, la pression n'était certainement pas supérieure à 1 atmosphère.

3 - ESSAIS PRELIMINAIRES

3-1 - Une PREMIERE SERIE d'ESSAIS effectués en présence de 2 % d'acide stéarique et de 2,8 % d'acides éthyléniques, et dont les autres conditions ont été fixées dans le § 1, ch. IV et le § 7.3 ch. II, nous a fourni 28 résultats exprimés dans le tableau n° 7. Les graphiques correspondants mettent en relief des phénomènes extrêmement intéressants.

1°) - Le Polyamide vierge et le Polyamide imprégné d'acide stéarique n'ont subi pratiquement aucun jaunissement et aucune variation des ténacités et des viscosités intrinsèques. En effet, les valeurs de C_j, si elles atteignent parfois les valeurs de 6 ou 7, correspondent à un faible jaunissement, et les diminutions de R et $[\eta]$ pour les témoins vieillis sous O_2 et $O_2 + H_2O$ sont peu importantes.

2°) - Le Polyamide imprégné d'acides oléique et linoléique a subi des actions diverses que nous pouvons schématiser comme suit :

a) - Il se produit un jaunissement important en atmosphères oxydantes seules,

b) - L'acide linoléique jaunit nettement plus le Polyamide que l'acide oléique,

c) - La vapeur d'eau a, semble-t-il, tendance à accroître le jaunissement,

d) - Il apparaît une dégradation très nette lorsqu'on opère sous oxygène sec ,

e) - Il apparaît une dégradation beaucoup plus considérable lorsqu'on opère sous O_2 + vapeur d'eau,

f) - Par contre, l'air, s'il jaunit le tissu, ne semble pas provoquer une dégradation très importante du Polyamide, même en présence de vapeur d'eau.

g) - L'azote, l'azote + la vapeur d'eau et le vide, ne semblent pas apporter de modification considérable du Polyamide, si ce n'est parfois, un léger accroissement du degré de polymérisation, ce que nous avons constaté lors des essais à la lumière, et lors des essais ultérieurs à la chaleur.

(Voir tableau n° 7)

TABLEAU N° 7

GRANDEURS FONDAMENTALES du POLYAMIDE 6.6 en FONCTION de l'ATMOSPHERE de VIEILLISSEMENT -80°C-240 h.

ATMOSPHERES	C_j	A %	Δ A %	R	Δ R %	[η]	Δ[η] %	M	Δ M %	D.P.	Δ (DP)%
POLYAMIDE TEMOIN											
O_2	4	21,2	- 1,4	35,6	- 3,8	0,88	- 7,4	10.880	- 10,1	48,0	- 10,3
O_2+H_2O	7	21,4	- 0,5	37,9	+ 2,4	0,90	- 5,3	11.220	- 7,3	49,6	- 7,3
AIR	3	22,1	+ 2,8	35,0	- 5,4	0,92	- 3,2	11.580	- 4,3	51,2	- 4,3
AIR + H_2O	4	22,6	+ 5,1	36,6	- 1,1	0,93	- 2,1	11.750	- 2,9	51,9	- 3,0
N_2	3	23,6	+ 9,7	37,5	+ 1,3	0,97	+ 2,1	12.460	+ 3,0	55	+ 2,8
N_2+H_2O	2	22,4	+ 4,2	36,4	- 1,6	0,97	+ 2,1	12.460	+ 3,0	55	+ 2,8
VIDE	3	22,4	+ 4,2	37,0	0	0,96	+ 1,0	12.300	+ 1,7	54,3	+ 1,5
POLYAMIDE + ACIDE STEARIQUE 2 %											
O_2	6	21,9	+ 1,9	38,0	+ 2,7	0,97	+ 2,1	12.460	+ 3,0	55	+ 2,8
O_2+H_2O	4	22,0	+ 2,3	35,8	- 3,2	0,98	+ 3,2	12.640	+ 4,5	55,8	+ 4,3
AIR	5	19,7	- 8,7	36,8	- 0,5	0,98	+ 3,2	12.640	+ 4,5	55,8	+ 4,3
AIR + H_2O	3	21,0	- 2,3	37,4	+ 1,1	1,01	+ 6,3	13.180	+ 8,9	58,2	+ 8,8
N_2	3	21,0	- 2,3	36,5	- 1,3	0,99	+ 4,2	12.810	+ 5,9	56,6	+ 5,8
N_2+H_2O	1	20,9	- 2,8	38,1	+ 3	0,97	+ 2,1	12.460	+ 3,0	55	+ 2,8
VIDE	1	21,7	+ 0,9	37,8	+ 2,2	1,00	+ 5,3	13.000	+ 7,4	57,5	+ 7,5

(Voir suite au verso)

TABLEAU N° 7

(Suite)

POLYAMIDE + ACIDE OLEIQUE 2, 8 %

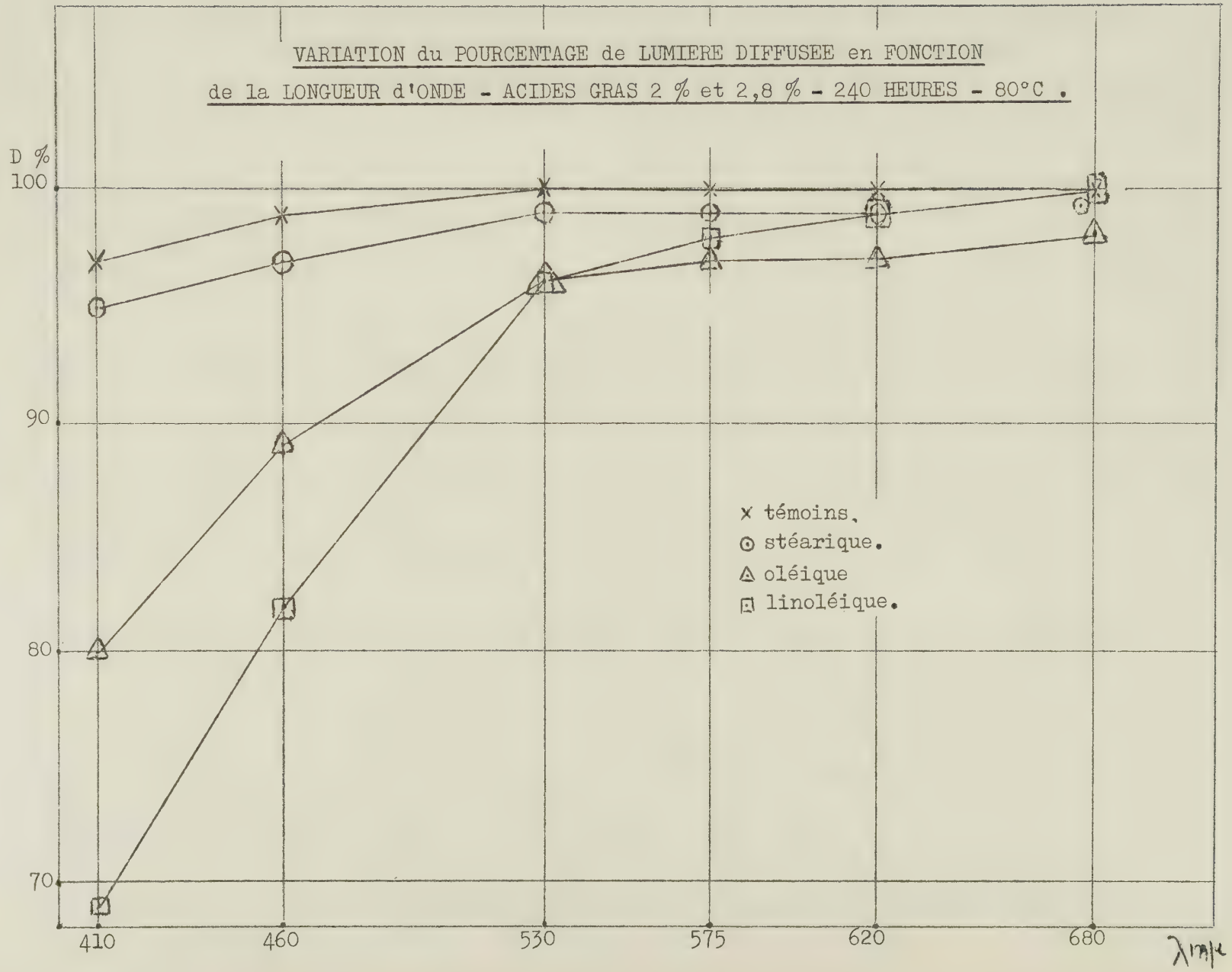
ATMOSPHERES	C_j	A %	Δ A %	R	Δ R %	[η]	Δ [η] %	M	Δ M %	D.P.	Δ (DP)%
O_2	25	17,4	- 19,0	30,1	- 18,7	0,82	- 13,7	9.880	- 18,3	43,7	- 18,3
$O_2 + H_2O$	31	15,5	- 27,9	28,6	- 22,7	0,73	- 23,2	8.400	- 30,6	37,1	- 30,6
AIR	27	20,2	- 6,0	37,0	0	0,91	- 4,2	11.400	- 5,8	50,4	- 5,8
AIR + H_2O	25	19,6	- 8,8	36,1	- 2,4	0,83	- 12,6	10.030	- 17,1	44,3	- 17,2
N_2	7	20,8	- 3,2	37,2	+ 0,5	0,98	+ 3,2	12.640	+ 4,5	55,8	+ 4,3
$N_2 + H_2O$	11	20,6	- 4,2	39,0	+ 5,4	1,00	+ 5,3	13.000	+ 7,4	57,5	+ 7,5
VIDE	9	20,7	- 3,7	35,9	- 3,0	1,02	+ 7,4	13.370	+ 10,5	59,1	+ 10,5

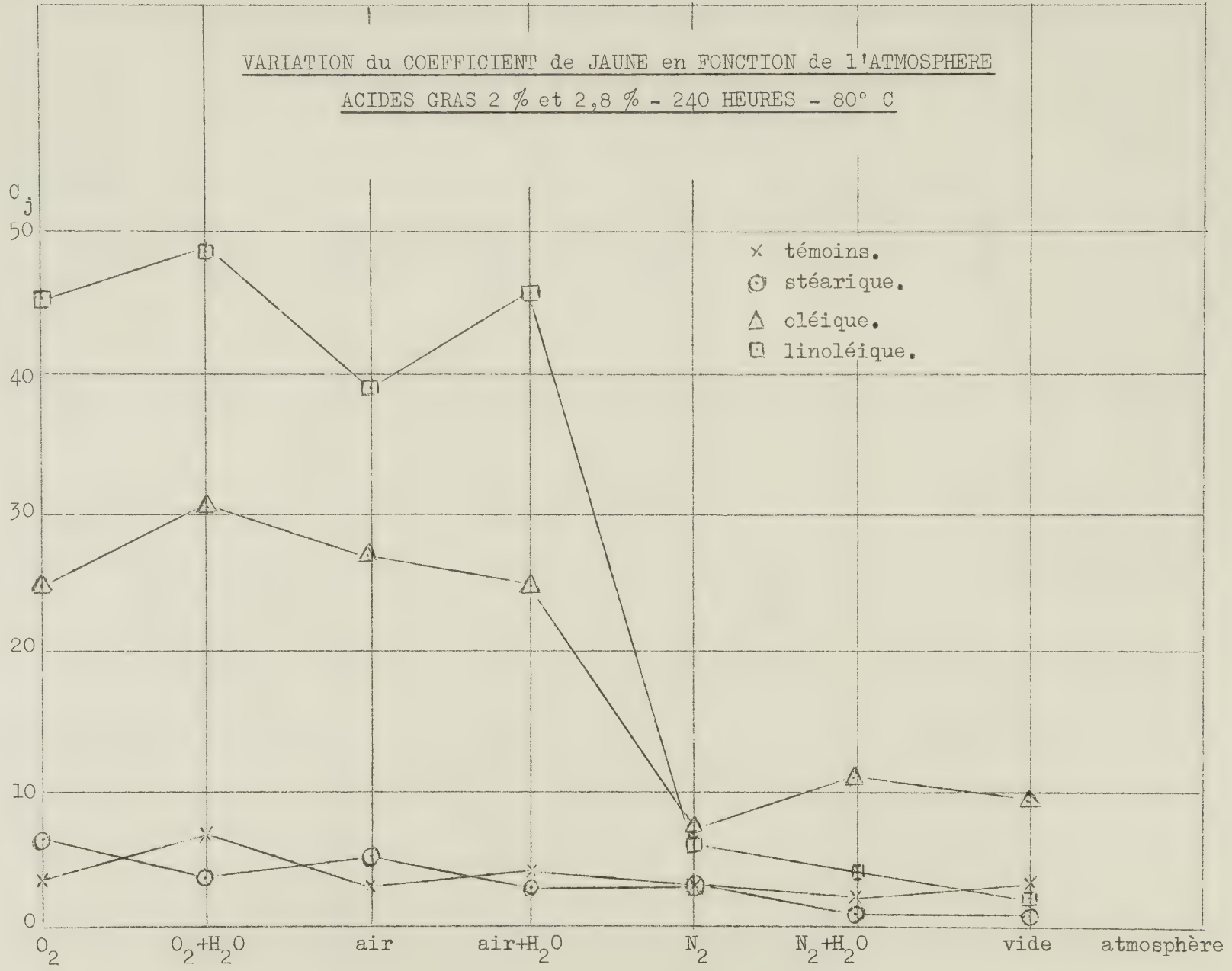
POLYAMIDE + ACIDE LINOLEIQUE 2,8 %

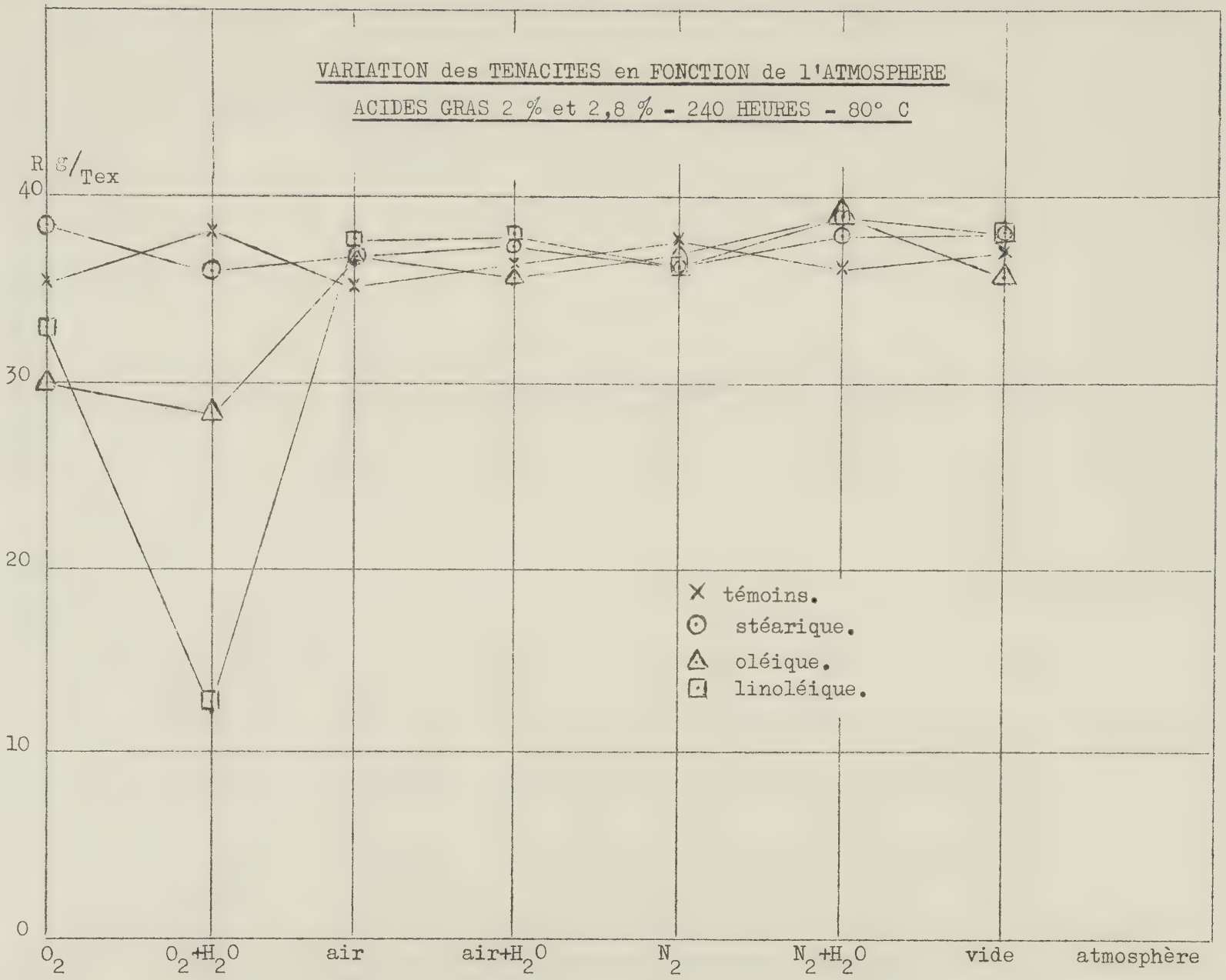
O_2	46	18,0	- 16,3	33,3	- 10,0	0,79	- 16,8	9.360	- 22,6	41,3	- 22,8
$O_2 + H_2O$	49	7,3	- 66,0	12,6	- 66,0	0,60	- 36,9	6.390	- 47,2	28,2	- 47,3
AIR	39	20,1	- 6,5	37,6	+ 1,6	0,94	- 1,0	11.940	- 1,3	52,7	- 1,5
AIR + H_2O	46	21,0	- 2,3	37,7	+ 1,9	0,91	- 4,2	11.400	- 5,8	50,4	- 5,8
N_2	6	20,5	- 4,6	36,6	- 1,1	0,91	- 4,2	11.400	- 5,8	50,4	- 5,8
$N_2 + H_2O$	4	20,8	- 3,2	39,0	+ 5,4	0,91	- 4,2	11.400	- 5,8	50,4	- 5,8
VIDE	2	21,0	- 2,3	37,8	+ 2,2	0,90	- 5,3	11.220	- 7,3	49,6	- 7,3

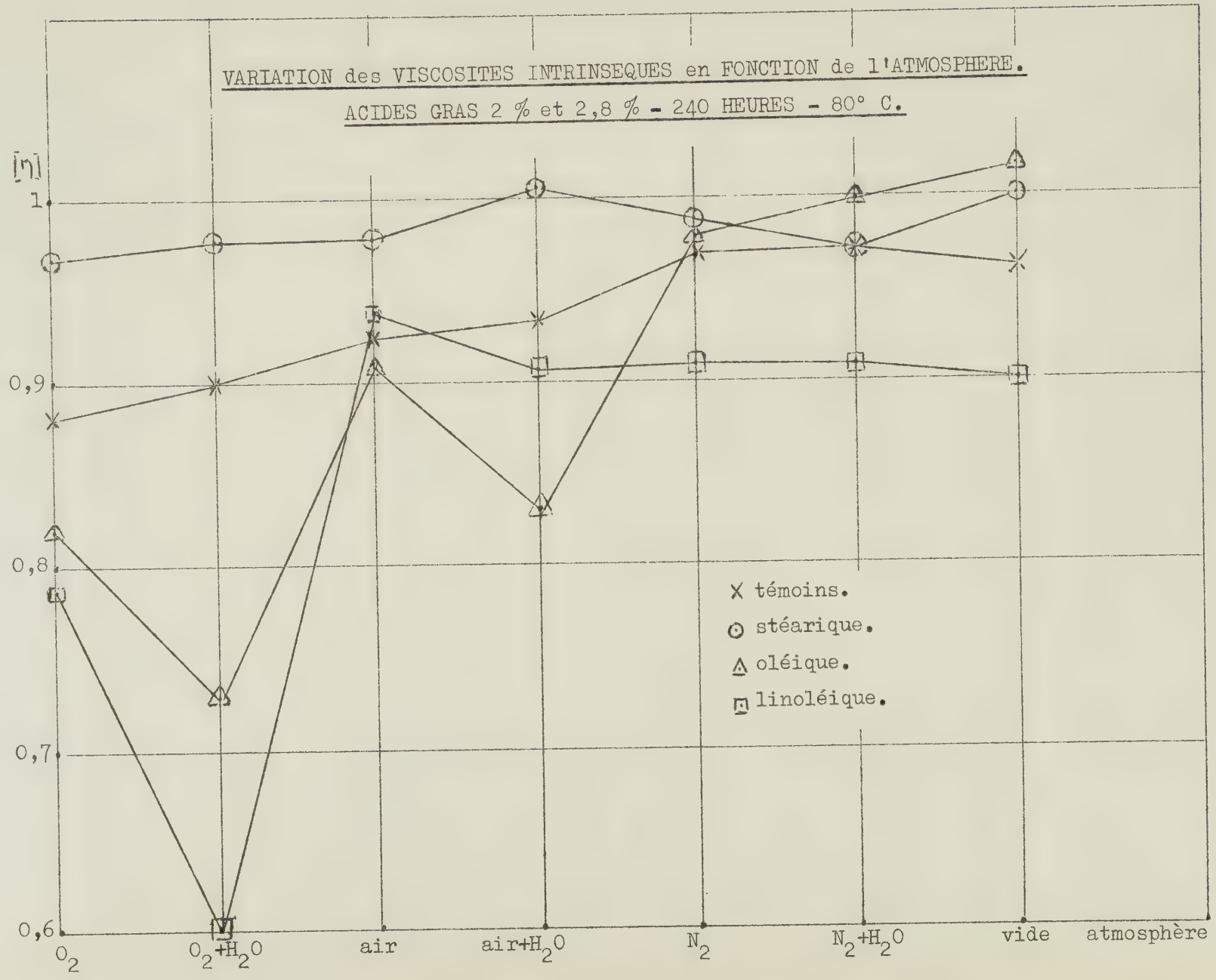
VARIATION du POURCENTAGE de LUMIERE DIFFUSEE en FONCTION

de la LONGUEUR d'ONDE - ACIDES GRAS 2 % et 2,8 % - 240 HEURES - 80°C .




VARIATION du COEFFICIENT de JAUNE en FONCTION de l'ATMOSPHERE
ACIDES GRAS 2 % et 2,8 % - 240 HEURES - 80° C
C_j
50
40
30
20
10
0
témoins.
stéarique.
oléique.
linoléique.
O_2
O_2+H_2O
air
air+H_2O
N_2
N_2+H_2O
vide
atmosphère


VARIATION des TENACITES en FONCTION de l'ATMOSPHERE
ACIDES GRAS 2 % et 2,8 % - 240 HEURES - 80° C
R g/Tex
40
30
20
10
0
témoins.
stéarique.
oléique.
linoléique.
O2
O2+H2O
air
air+H2O
N2
N2+H2O
vide
atmosphère


VARIATION des VISCOSITES INTRINSEQUES en FONCTION de l'ATMOSPHERE.
ACIDES GRAS 2 % et 2,8 % - 240 HEURES - 80° C.
[η]
1
0,9
0,8
0,7
0,6
témoins.
stéarique.
oléique.
linoléique.
O2
O2+H2O
air
air+H2O
N2
N2+H2O
vide
atmosphère

3-2 - UNE DEUXIEME SERIE d'ESSAIS, effectués successivement en présence de 1,4 % et 0,7 % d'acides gras, est venue confirmer ces premières observations (tableaux 9 et 10). Elle nous a permis, avec d'autres résultats ultérieurs (§ 4) de tracer les courbes des coefficients de jaune, ainsi que les courbes de variations isothermes des ténacités et des viscosités intrinsèques en fonction de la quantité d'acide gras (oxygène sec).

Nous constatons ainsi que le jaunissement du Polyamide par les acides oléique et linoléique, est une fonction croissante de la proportion x % d'acide gras retenu et qu'il y a une tendance à la saturation.

Nous avons même vérifié que l'on pouvait très bien appliquer une formule empirique pour exprimer le coefficient de jaune, sous la forme de l'expression :

$$C_j = K\, I\, (1 - A e^{-x})$$

où I est l'indice d'iode de l'acide gras considéré,
x le pourcentage d'acide gras retenu par la fibre.

K et A sont des constantes qui pourraient s'exprimer, en multipliant les essais, en fonction du temps et de la température.

Ainsi, en prenant $K = \frac{1}{3}$ et A = 0,85, nous trouvons le tableau de valeurs qui suit :

TABLEAU n° 8

x %	OLEIQUE		LINOLEIQUE	
	C_j mesuré	C_j calculé	C_j mesuré	C_j calculé
2,8	25	25	46	46
2,1	21	24	43	43
1,4	22	21	37	38
0,7	16	16	28	28
0 (limite)	4	4	4	7

Nous remarquons encore que les valeurs de C_j se trouvent approximativement proportionnelles aux indices d'iode des acides gras appliqués.

Quant aux variations isothermes, sous oxygène sec, des ténacités et des viscosités intrinsèques, elles prennent la forme d'une légère décroissance, puis d'une remontée qui est caractéristique, pour les deux grandeurs à la fois, lorsque nous avons opéré en présence d'acide linoléique.

TABLEAU N° 9

GRANDEURS FONDAMENTALES du POLYAMIDE 6.6, en FONCTION de l'ATMOSPHERE de VIEILLISSEMENT -80°C-240 h.

ATMOSPHERE	C_j	A %	Δ A %	R	Δ R %	$[\eta]$	Δ $[\eta]$ %	M	Δ M %	D.P.	Δ (DP)%
a) ACIDE STEARIQUE - 1,4 %											
Oxygène	6	19,4	- 9,8	35,0	- 5,4	0,91	- 4,2	11.400	- 5,8	50,4	- 5,8
Oxygène $+H_2O$	6	20,9	- 2,8	36,2	- 2,2	0,94	- 1,0	11.940	- 1,3	52,7	- 1,5
Azote	3	21,6	+ 0,5	38,2	+ 3,2	1,03	+ 8,4	13.540	+ 11,9	59,8	+ 11,8
b) ACIDE OLEIQUE - 1,4 %											
Oxygène	22	16,0	- 25,6	28,1	- 24,0	0,76	- 20,0	8.880	- 26,6	39,3	- 26,6
Oxygène $+H_2O$	22	14,5	- 32,6	25,4	- 31,4	0,75	- 21,0	8.720	- 27,9	38,5	- 28,0
Azote	3	23,4	+ 8,8	41,8	+ 12,9	1,03	+ 8,4	13.540	+ 11,9	59,8	+ 11,8
c) ACIDE LINOLEIQUE - 1,4 %											
Oxygène	37	16,2	- 24,6	28,2	- 23,8	0,79	- 16,8	9.360	- 22,7	41,3	- 22,8
Oxygène $+H_2O$	38	12,2	- 43,2	21,5	- 41,9	0,81	- 14,7	9.710	- 19,8	42,8	- 20,0
Azote	3	20,4	- 5,1	38,9	+ 5,1	0,99	+ 4,2	12.810	+ 5,9	56,6	+ 5,8

TABLEAU N° 10

GRANDEURS FONDAMENTALES du POLYAMIDE 6.6, en FONCTION de l'ATMOSPHERE de VIEILLISSEMENT - 80°C- 240 h.

ATMOSPHERE	C_j	A %	Δ A %	R	Δ R %	[η]	Δ [η] %	M	Δ M %	D.P.	Δ (DP)%
a) ACIDE STEARIQUE - 0,7 %											
Oxygène	6	20,4	- 5,1	35,5	- 4,0	0,92	- 3,2	11.580	- 4,3	51,2	- 4,3
Oxygène + H_2O	4	21,3	- 0,9	38,3	+ 3,5	1,01	+ 6,3	13.180	+ 8,9	58,2	+ 8,8
Azote	1	22,5	+ 4,7	39,3	+ 6,2	1,05	+ 10,5	13.900	+ 14,9	61,4	+ 14,7
b) ACIDE OLEIQUE - 0,7 %											
Oxygène	16	20,6	- 4,2	35,6	- 3,8	0,83	- 12,6	10.030	- 17,1	44,3	- 17,2
Oxygène + H_2O	15	8,2	- 61,8	13,3	- 64,1	0,85	- 10,5	10.370	- 14,3	45,8	- 14,4
Azote	6	21,7	+ 0,9	39,7	+ 7,3	1,02	+ 7,4	13.370	+ 10,5	59,1	+ 10,5
c) ACIDE LINOLEIQUE - 0,7 %											
Oxygène	28	16,8	- 21,9	28,7	- 22,4	0,83	- 12,6	10.030	- 17,1	44,3	- 17,2
Oxygène + H_2O	26	13,7	- 36,3	21,5	- 41,9	0,82	- 13,7	9.880	- 18,3	43,7	- 18,3
Azote	3	21,6	+ 0,5	38,2	+ 3,2	1,03	+ 8,4	13.540	+ 11,9	59,8	+ 11,8

3-3 - INTERPRETATION des RESULTATS

Les résultats relatifs à ces essais préliminaires font apparaître, en atmosphères oxydantes, un jaunissement du Polyamide 6.6, qui est une fonction croissante de l'indice d'iode et de la quantité d'acide gras présent sur la fibre. Ceci semble dû logiquement aux produits de décomposition des acides gras.

Un autre phénomène, à priori moins évident, est la dégradation du Polyamide, dans les mêmes conditions. Cela semble dû à l'action des peroxydes formés à partir des acides gras insaturés et de l'oxygène, sur le Polyamide. Les peroxydes cycliques, ou les hydroperoxydes formés, libèreraient de l'oxygène atomique, responsable de la destruction du Polyamide par coupure des chaînes.

$$-CH_2-CH=CH- + O_2 \longrightarrow CH_2-\underset{\underset{O}{|}}{CH}-\underset{\underset{O}{|}}{CH}- \longrightarrow CH_2-\underset{\diagdown\,O\,\diagup}{CH}-CH- + O^{\nearrow} \quad \text{ou bien}$$

$$-CH_2-CH=CH- + O_2 \longrightarrow \underset{\underset{O}{|}}{CH}-CH=CH \longrightarrow -\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH=CH- + O^{\nearrow}$$

Par ailleurs, l'action plus énergique des acides insaturés en présence d'oxygène et de vapeur d'eau trouve une explication dans la formation d'eau oxygénée à partir de l'eau et des peroxydes. L'eau jouerait à la fois un rôle de catalyseur et de réactif.

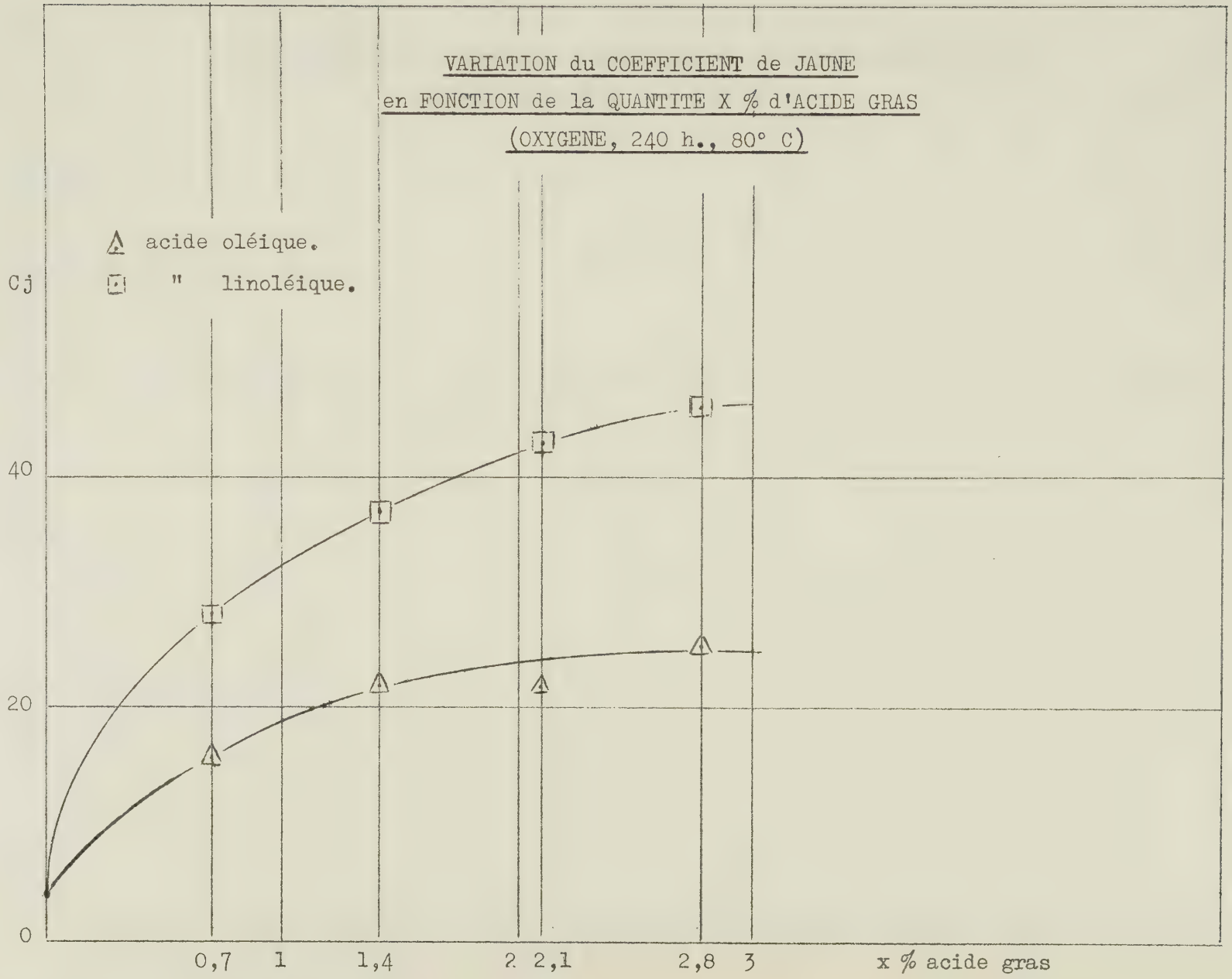
C'est ce qui expliquerait les chutes de ténacités parfois beaucoup plus grandes que les chutes de viscosités intrinsèques : H_2O_2 provoquerait plus de ruptures de liaisons interchaînes que de coupures de chaînes.

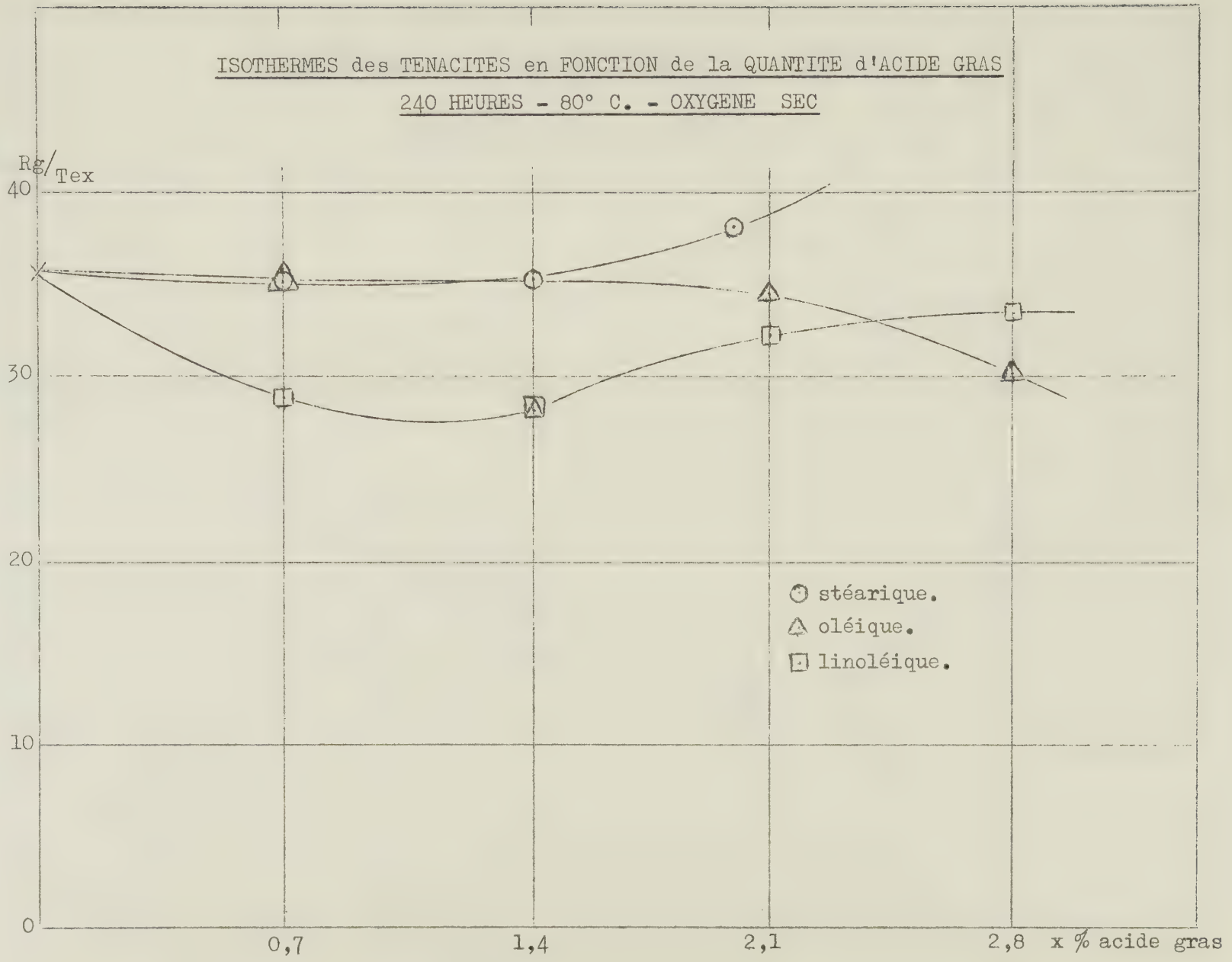
C'est aussi ce qui nous a obligés à faire, parfois, un grand nombre de mesures de R, pour pouvoir tracer les isothermes de R, lorsqu'on opérait en présence d'oxygène et de vapeur d'eau (§ 4 et 5).

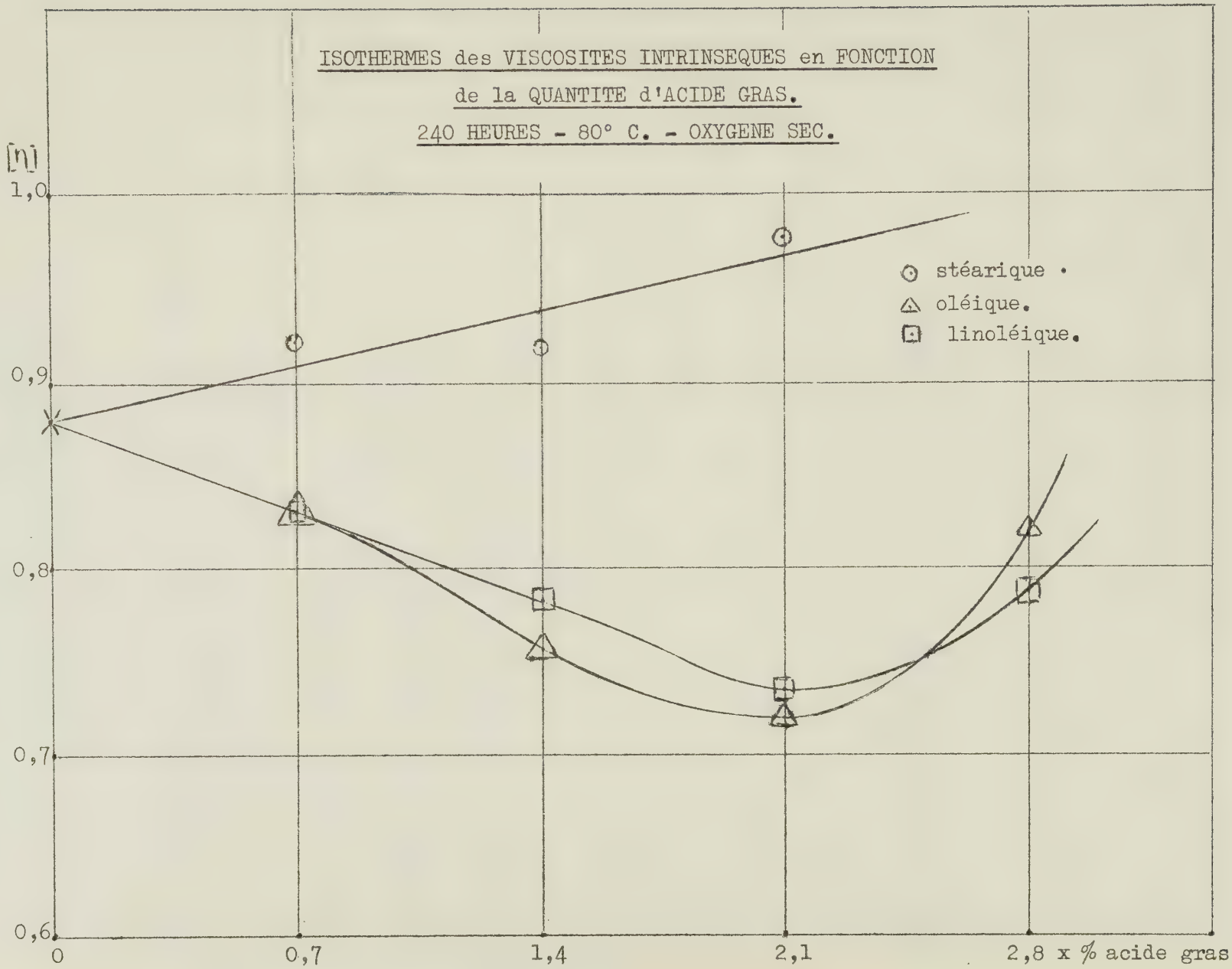
C'est encore ce phénomène qui a sans doute mis en échec, pour ces essais, une loi simple signalée par SIPPEL : le logarithme de la ténacité est une fonction linéaire de l'inverse du degré de polymérisation, soit :

$$\log.R = A + \frac{B}{D.P.}$$

Dans un autre ordre d'idées, la légère remontée des ténacités et des viscosités intrinsèques, sous oxygène sec, lorsque x


VARIATION du COEFFICIENT de JAUNE
en FONCTION de la QUANTITE X % d'ACIDE GRAS
(OXYGENE, 240 h., 80° C)
acide oléique.
" linoléique.
Cj
0
20
40
0,7
1
1,4
2
2,1
2,8
3
x % acide gras


ISOTHERMES des TENACITES en FONCTION de la QUANTITE d'ACIDE GRAS
240 HEURES - 80° C. - OXYGENE SEC
Rg/Tex
40
30
20
10
0
0,7
1,4
2,1
2,8
x % acide gras
stéarique.
oléique.
linoléique.


ISOTHERMES des VISCOSITES INTRINSEQUES en FONCTION
de la QUANTITE d'ACIDE GRAS.
240 HEURES - 80° C. - OXYGENE SEC.
[η]
1,0
0,9
0,8
0,7
0,6
0
0,7
1,4
2,1
2,8 x % acide gras
stéarique
oléique.
linoléique.

croît, en particulier pour les essais effectués avec l'acide linoléique, nous a fait soupçonner un phénomène secondaire, vérifié par la suite (§ 5) : Il s'agit de la polymérisation sur la fibre de l'acide linoléique. Il y aurait formation de réseaux tridimensionnels, d'une sorte de standolie, qui expliquerait l'augmentation de R et de $[\eta]$ après passage par un minimum.

Enfin, le fait que l'acide stéarique soit sans action, même en présence d'oxygène et de vapeur d'eau, nous donne à penser que les fonctions acides ne jouent aucun rôle dans la dégradation du Polyamide.

4 - ETUDE des MODIFICATIONS du POLYAMIDE 6.6 en PRESENCE d'OXYGENE, de 2 et 2,1 %, d'ACIDES GRAS, et en FONCTION de la QUANTITE de VAPEUR d'EAU

Les quantités d'eau, introduites par ampoules scellées variaient de 0 à 175 mg.

Les ampoules ont elles-mêmes été remplies à la microburette.

4-1 - RESULTATS

Les résultats rassemblés dans le tableau n° 11, et transcrits sous forme de courbes font apparaître :

1°) - POUR L'ACIDE LINOLEIQUE

a) - une chute rapide des ténacités vers 60 mg. de vapeur d'eau, puis une stabilisation de celles-ci à partir de 100 mg.

b) - une chute moins importante, mais cependant sensible, des viscosités intrinsèques également vers 60 mg. d'eau.

c) - une croissance très lente des coefficients de jaune.

2°) - POUR L'ACIDE OLEIQUE

a) - une chute très nette des ténacités vers 100 mg. puis leur stabilisation après 150 mg.

b) - une chute des viscosités intrinsèques analogue à celle du 1°)

c) - une lente croissance des coefficients de jaune.

3°) - POUR L'ACIDE STEARIQUE et les TEMOINS

Une constance et une similitude remarquables des résistances et des viscosités intrinsèques jusqu'à 100 mg.d'eau, et l'amorce d'une chute à partir de 100 mg., tandis que les coefficients de jaune restent pratiquement nuls.

TABLEAU N° 11

VARIATIONS ISOTHERMES des GRANDEURS FONDAMENTALES du POLYAMIDE 6.6, en FONCTION de la QUANTITE

de VAPEUR d'EAU - 80°C - 240 h. OXYGENE

mg H_2O	C_j	A %	Δ A %	R	Δ R %	[η]	Δ [η] %	M	Δ M %	D.P.	Δ (D.P.) %
POLYAMIDE TEMOIN											
0	3	22,1	+ 2,8	37,8	+ 2,2	0,91	- 4,2	11.400	- 5,8	50,4	- 5,8
20	4	19,7	- 8,4	36,3	- 1,9	0,93	- 2,1	11.750	- 2,9	51,9	- 3,0
40	3	21,2	- 1,4	38,0	+ 2,7	0,93	- 2,1	11.750	- 2,9	51,9	- 3,0
60	3	21,0	- 2,3	36,3	- 1,9	0,91	- 4,2	11.400	- 5,8	50,4	- 5,8
80	4	22,4	+ 4,2	38,0	+ 2,7	0,90	- 5,3	11.220	- 7,3	49,6	- 7,3
100	4	21,0	- 2,3	36,6	- 1,1	0,92	- 3,2	11.580	- 4,3	51,2	- 4,3
150	3	19,1	- 11,2	32,4	- 12,4	0,88	- 7,4	10.880	- 10,1	48,0	- 10,3
POLYAMIDE + ACIDE STEARIQUE 2%											
0	6	21,9	+ 1,9	38,0	+ 2,7	0,92	- 3,2	11.580	- 4,3	51,2	- 4,3
20	2	21,5	0	37,3	+ 0,8	0,90	- 5,3	11.220	- 7,3	49,6	- 7,3
40	0	22,9	+ 6,5	38,6	+ 4,3	0,88	- 7,4	10.880	- 10,1	48,0	- 10,3
60	1	20,0	- 7,0	36,5	- 1,3	0,91	- 4,2	11.400	- 5,8	50,4	- 5,8
80	0	19,1	- 11,2	37,2	+ 0,5	0,90	- 5,3	11.220	- 7,3	49,6	- 7,3
100	2	20,8	- 3,3	37,5	+ 1,3	0,87	- 8,4	10.710	- 11,5	47,3	- 11,6
150	6	17,8	- 17,2	32,1	- 13,2	0,85	- 10,5	10.370	- 14,3	45,8	- 14,4

POLYAMIDE + ACIDE OLEIQUE 2,1 %

0	21	21,3	- 0,9	34,6	- 6,5	0,72	- 24,2	8.240	- 31,9	36,4	- 32
20	18	18,3	- 14,9	34,1	- 7,8	0,73	- 23,2	8.400	- 30,6	37,1	- 30,6
40	19	17,2	- 20,0	32,0	- 13,5	0,70	- 26,3	7.920	- 34,6	34,9	- 34,8
60	18	17,8	- 17,2	32,1	- 13,2	0,70	- 26,3	7.920	- 34,6	34,9	- 34,8
80	25	17,7	- 17,7	32,5	- 12,2	0,68	- 28,4	7.610	- 37,1	33,6	- 37,2
100	19	16,1	- 25,1	28,2	- 23,8	0,64	- 32,6	6.990	- 42,2	30,9	- 42,2
125	24	12,8	- 40,5	25,5	- 31,1	0,65	- 31,6	7.140	- 41,0	31,5	- 41,1
150	22	12,8	- 40,5	23,2	- 37,3	0,65	- 31,6	7.140	- 41,0	31,5	- 41,1
175	27	12,1	- 43,7	23,0	- 37,8	0,62	- 34,7	6.680	- 44,8	29,5	- 44,8

POLYAMIDE + ACIDE LINOLEIQUE 2,1 %

0	43	18,6	- 13,5	31,9	- 13,8	0,73	- 23,2	8.400	- 30,6	37,1	- 30,6
20	42	18,5	- 14,0	32,5	- 12,2	0,72	- 24,2	8.240	- 31,9	36,4	- 32,0
40	44	17,6	- 18,1	31,4	- 15,1	0,68	- 28,4	7.610	- 37,1	33,6	- 37,2
60	42	14,1	- 34,4	25,9	- 30,0	0,69	- 27,4	7.770	- 35,7	34,3	- 35,8
80	43	14,8	- 31,2	23,6	- 36,2	0,65	- 31,6	7.140	- 41,0	31,5	- 41,1
100	47	11,6	- 46,0	21,0	- 43,2	0,67	- 29,5	7.450	- 38,5	32,8	- 38,7
125	46	11,6	- 46,0	22,8	- 38,4	0,67	- 29,5	7.450	- 38,5	32,8	- 38,7
150	48	12,1	- 43,7	20,8	- 43,8	0,66	- 30,5	7.300	- 39,7	32,2	- 39,8
175	47	12,5	- 41,8	22,6	- 38,9	0,63	- 33,7	6.840	- 43,5	30,2	- 43,6

4-2 - CALCUL de la REPRISE d'HUMIDITE - INTERPRETATION des RESULTATS

Un calcul relativement simple nous a permis d'établir approximativement la correspondance : humidité relative - reprise d'humidité, à l'intérieur des tubes pendant l'expérience. Nous avons utilisé pour cela, la loi des gaz parfaits, la formule de DUPERRAY à 80°C, et l'isotherme d'absorption de l'eau par le Polyamide 6.6, à cette température (84). Ce calcul a seulement pour but de donner une idée des valeurs numériques, car la présence des acides gras sur la fibre modifie vraisemblablement les chiffres de façon notable.

La formule de DUPERRAY donne, à 80°C, la tension de vapeur saturante de l'eau :

$$p = \left(\frac{80}{100}\right)^4 \text{ atmosphère soit } 0{,}4.10^6 \text{ baryes.}$$

La loi des gaz parfaits donne une valeur approchée de la quantité de vapeur saturante contenue à 80°C par un tube de 200 cm3 : $pV = n\,RT$, soit =

$$0{,}4.10^6 \times 2.10^2 = n \times 8{,}32 \times 10^7 \times 353$$

où n = nombre de moles d'eau à l'état de vapeur saturante. Cela donne en milligrammes :

$$P = \frac{8 \times 18.000}{8{,}32 \times 353} = 49 \# 50 \text{ mg.}$$

"x" étant la reprise d'humidité du Polyamide et "y" l'humidité relative ambiante, l'isotherme d'adsorption à 80°C a pour équation :

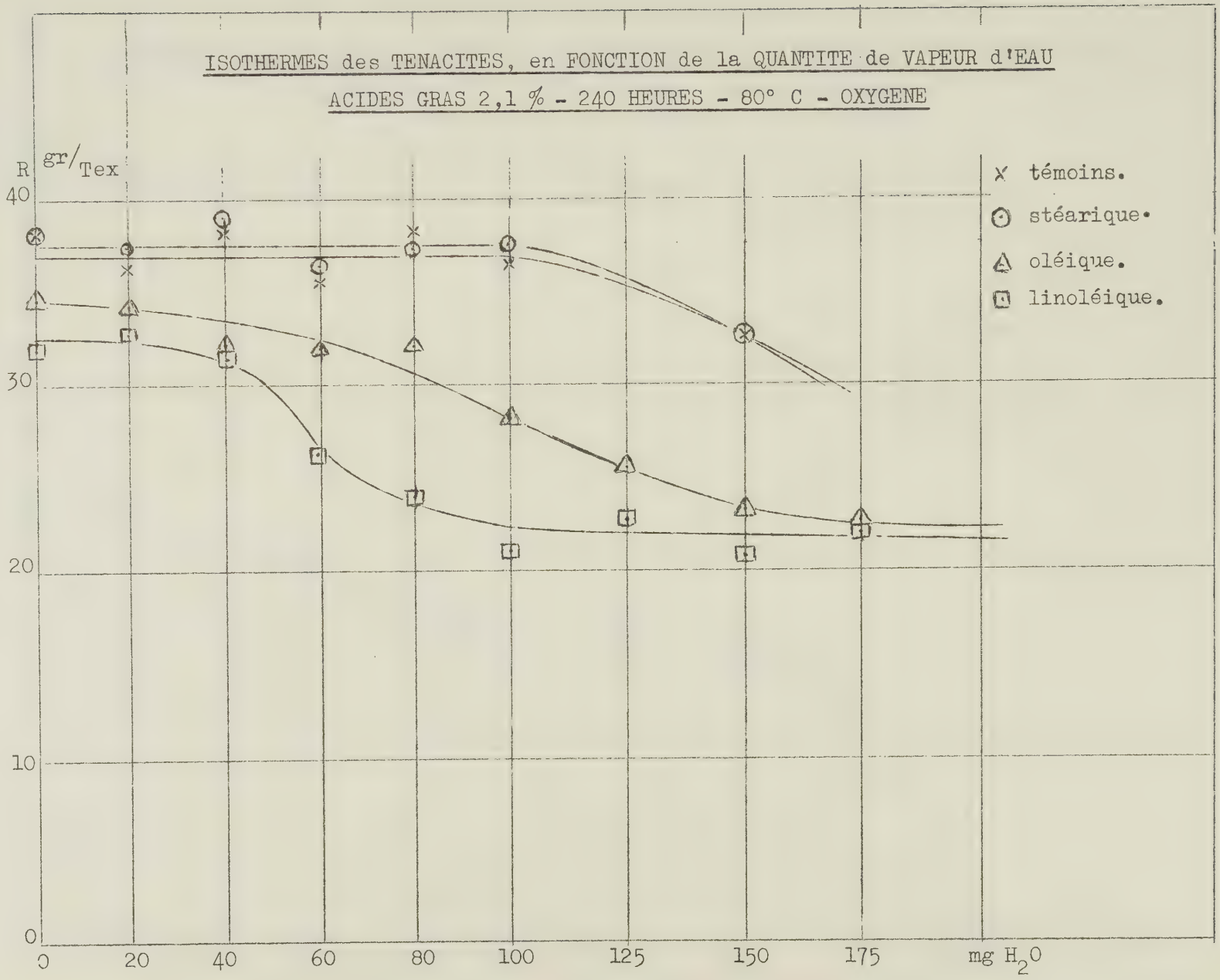
$$y = 24\,x \text{ pour } 0 < x < 2.$$

Si on introduit donc m.mg. d'eau, en présence d'une bande de Polyamide de densité d et de poids P = 11,5 gr. occupant donc un volume $\frac{P}{d} \# 10$ cm3 dans un tube de volume V = 200 cm3, le poids m d'eau sera égal à la somme du poids de l'eau reprise par le Polyamide et du poids de l'eau restant à l'état de vapeur, soit :

$$m = \frac{1.000\,Px}{100} + \frac{V - \frac{P}{d}}{V} \cdot \frac{50\,y}{100}$$

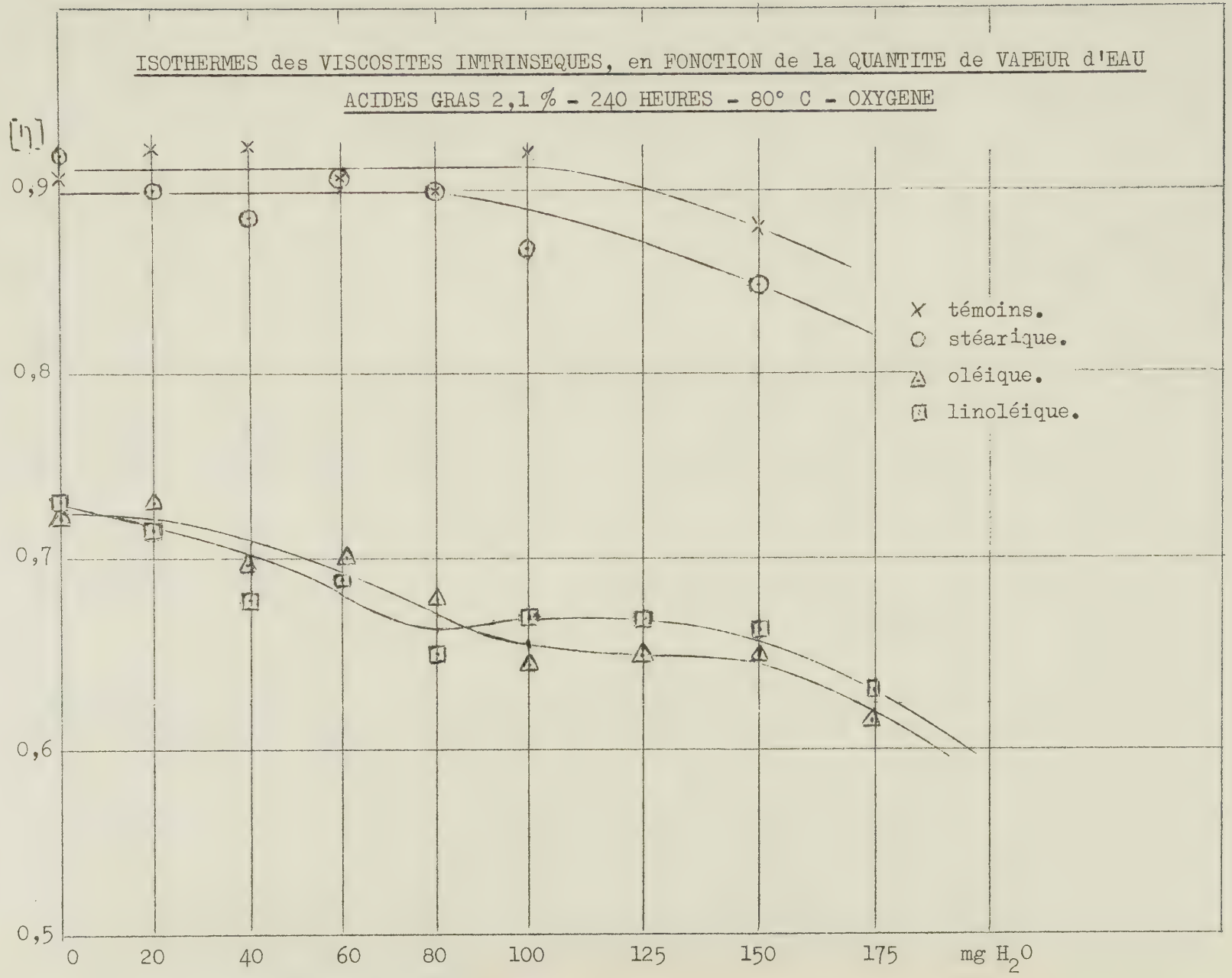
soit, $m = 115\,x + 0{,}47\,y$, et comme $y = 24\,x$ dans le domaine considéré, $m = 126\,x \# 125\,x$, d'où

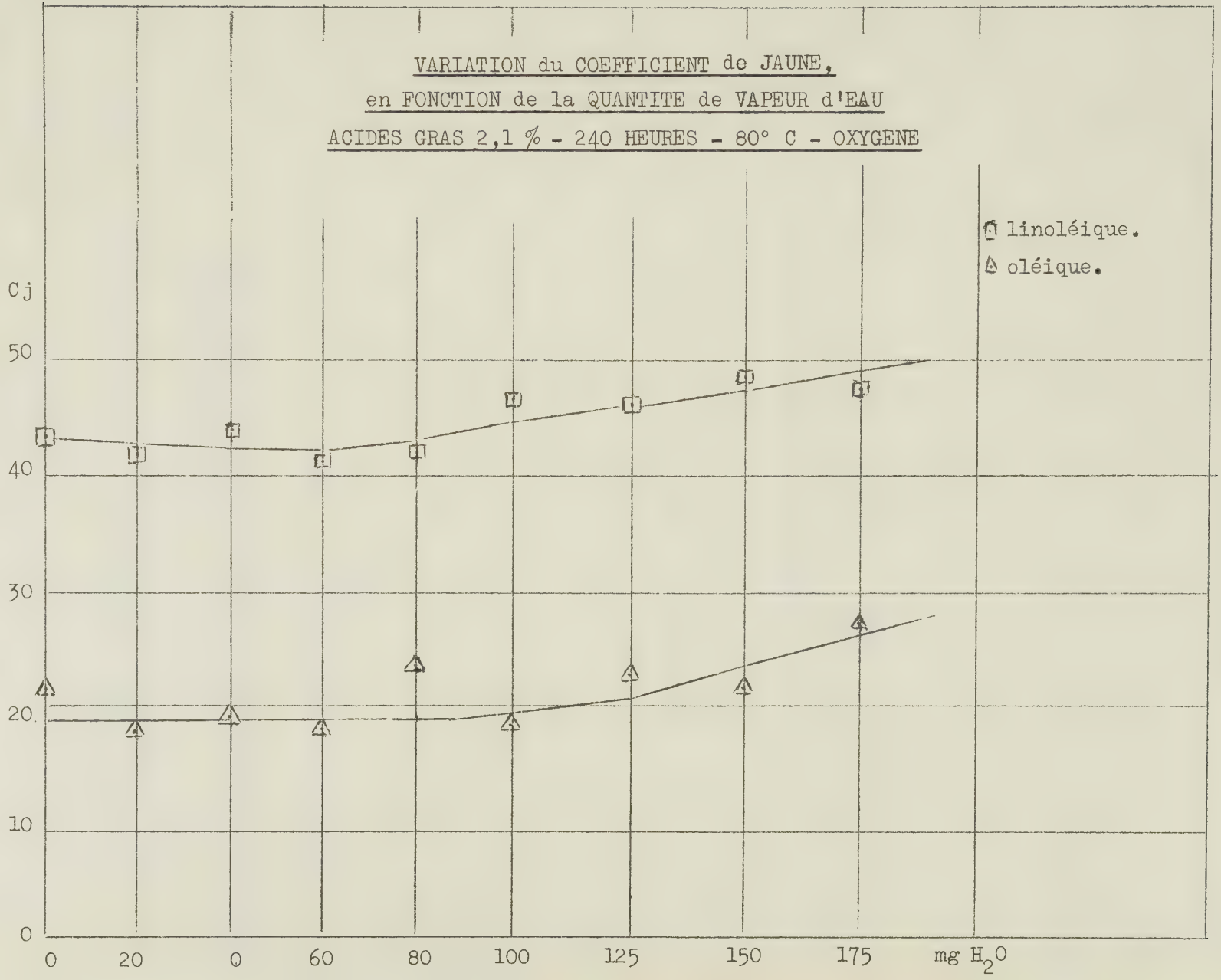
$$x = \frac{m}{125} \quad \text{et} \quad y = \frac{m}{5{,}25}$$


ISOTHERMES des TENACITES, en FONCTION de la QUANTITE de VAPEUR d'EAU
ACIDES GRAS 2,1 % - 240 HEURES - 80° C - OXYGENE
R gr/Tex
40
30
20
10
0
0
20
40
60
80
100
125
150
175
mg H2O
témoins.
stéarique.
oléique.
linoléique.

ISOTHERMES des VISCOSITES INTRINSEQUES, en FONCTION de la QUANTITE de VAPEUR d'EAU

ACIDES GRAS 2,1 % - 240 HEURES - 80° C - OXYGENE




VARIATION du COEFFICIENT de JAUNE,
en FONCTION de la QUANTITE de VAPEUR d'EAU
ACIDES GRAS 2,1 % - 240 HEURES - 80° C - OXYGENE
linoléique.
oléique.
Cj
50
40
30
20
10
0
0
20
0
60
80
100
125
150
175
mg H_2O

Pour des valeurs de m allant de 0 à 175 mg., on obtient le tableau de valeurs n° 12, qui fait apparaître le fait suivant :

Pour une faible humidité relative (maximum 33,3 %)et une faible reprise d'humidité (maximum 1,4 %), la vapeur d'eau favorise considérablement la dégradation du Polyamide en présence des acides oléique et linoléique. Elle joue donc vraisemblablement le rôle de catalyseur, voire de réactif, dans le processus peroxydique de la dégradation (§ 3.3 , ch. IV).

TABLEAU n° 12

CORRESPONDANCE : HUMIDITE RELATIVE y - REPRISE d'HUMIDITE x CALCULEES à PARTIR de l'ISOTHERME d'ADSORPTION de la VAPEUR d'EAU par le POLYAMIDE 6.6 à 80°C

(Calculs faits pour une quantité d'eau donnée m mg. pour un poids "P" de Polyamide donné (11,5 gr.) et un volume "V" donné (200 cm3).

$x = \frac{m}{125}$ et $y = \frac{m}{5,25}$

m mg.	0	20	40	60	80	100	125	150	175
y %	0	3,8	7,6	11,4	15,2	19	23,8	28,6	33,3
x %	0	0,16	0,32	0,48	0,64	0,80	1	1,2	1,4

5-ETUDE des MODIFICATIONS du POLYAMIDE 6.6, en PRESENCE d'OXYGENE, de 100 mg. d'EAU et en FONCTION de la QUANTITE d'ACIDES GRAS

Les quantités d'acides gras, x, déterminées d'après les droites d'étalonnage (§ 6, Ch. II) variaient de 0,7 à 2,8 %.

5-1 - RESULTATS :

Les résultats, relatifs aux seuls acides oléique et linoléique (l'acide stéarique ne présentant plus d'intérêt pour notre étude), sont consignés dans le tableau n° 13, et transcrits sous forme de courbes.

Ils font apparaître :

1°) - Pour l'ACIDE LINOLEIQUE, une décroissance régulière des viscosités intrinsèques et des ténacités, jusqu'à une valeur minimum se situant vers 2,1 à 2,4 % d'acide gras, puis un accroissement de ces grandeurs pour x = 2,8 %.

2°) - Pour l'ACIDE OLEIQUE, également une décroissance de ces grandeurs, qui va en s'infléchissant pour les valeurs de 2,4 et 2,8 % d'acides gras, mais sans qu'il y ait un accroissement comme pour le précédent.

(Voir tableau n° 13)

TABLEAU N° 13

VARIATIONS ISOTHERMES des GRANDEURS FONDAMENTALES du POLYAMIDE 6.6, en FONCTION de la QUANTITE d'ACIDES GRAS

80°C - 100 mg. H_2O . 240 h. OXYGENE

POLYAMIDE 6.6 + ACIDE OLEIQUE

% ACIDE GRAS	C_j	A	Δ A %	R	Δ R %	[η]	Δ[η] %	M	Δ M %	D.P.	Δ (DP)%
0,7	15	18,9	- 12,1	33,3	- 10,0	0,79	- 16,8	9.360	- 22,7	41,3	- 22,8
1	18	17,0	- 20,9	30,7	- 17,0	0,76	- 20,0	8.880	- 26,6	39,3	- 26,6
1,4	22	16,0	- 25,6	28,2	- 23,8	0,76	- 20,0	8.880	- 26,6	39,3	- 26,6
1,7	21	13,9	- 35,3	26,5	- 28,4	0,68	- 28,4	7.610	- 37,1	33,6	- 37,2
2,1	19	16,1	- 25,1	28,2	- 23,8	0,64	- 32,6	6.990	- 42,2	30,9	- 42,2
2,4	30	12,5	- 41,8	23,1	- 37,6	0,63	- 33,7	6.840	- 43,5	30,2	- 43,6
2,8	30	12,5	- 41,8	22,0	- 40,5	0,62	- 34,7	6.680	- 44,8	29,5	- 44,8

POLYAMIDE 6.6 + ACIDE LINOLEIQUE

0,7	26	16,4	- 23,7	30,4	- 17,8	0,77	- 18,9	9.030	- 25,4	39,9	- 25,4
1	32	15,4	- 28,4	26,2	- 29,2	0,75	- 21,0	8.720	- 27,9	38,5	- 28,0
1,4	36	15,6	- 27,4	30,1	- 18,7	0,73	- 23,2	8.400	- 30,6	37,1	- 30,6
1,7	45	12,5	- 41,8	22,0	- 40,5	0,70	- 26,3	7.920	- 34,6	34,9	- 34,8
2,1	47	11,6	- 46,0	21,0	- 43,2	0,67	- 29,5	7.450	- 38,5	32,8	- 38,7
2,4	49	12,5	- 41,8	20,7	- 44,0	0,68	- 28,4	7.610	- 37,1	33,6	- 37,2
2,8	49	13,6	- 36,7	25,9	- 30,0	0,71	- 25,3	8.080	- 33,2	35,7	- 33,3

5-2 - INTERPRETATION des RESULTATS

Nous avions déjà constaté (§ 3, ch. IV) une dégradation légèrement croîssante, pour les essais effectués sous oxygène sec, lorsqu'on faisait croître la quantité d'acide gras déposé, puis, une diminution de cette dégradation pour x = 2,8 %. Ce phénomène, alors douteux à cause de la dégradation relativement faible sous oxygène sec, est ainsi confirmé par cette série d'essais. Nous lui fournissons deux explications :

1°) - Pour ce qui concerne l'acide linoléique seul, il y aurait, à partir d'un pourcentage suffisant, polymérisation sur la fibre et même à l'intérieur de la fibre, formant des réseaux tridimensionnels qui augmenteraient la viscosité intrinsèque et la ténacité.

2°) - Pour les deux acides gras, toujours à partir d'un pourcentage suffisant, il y aurait une saturation en surface, et à l'intérieur même des occlusions et des alvéoles interfibrillaires, qui empêcherait une partie des fonctions peroxydes de se former et d'agir; il y aurait alors une certaine protection qui expliquerait l'infléchissement des courbes relatives à l'acide oléique.

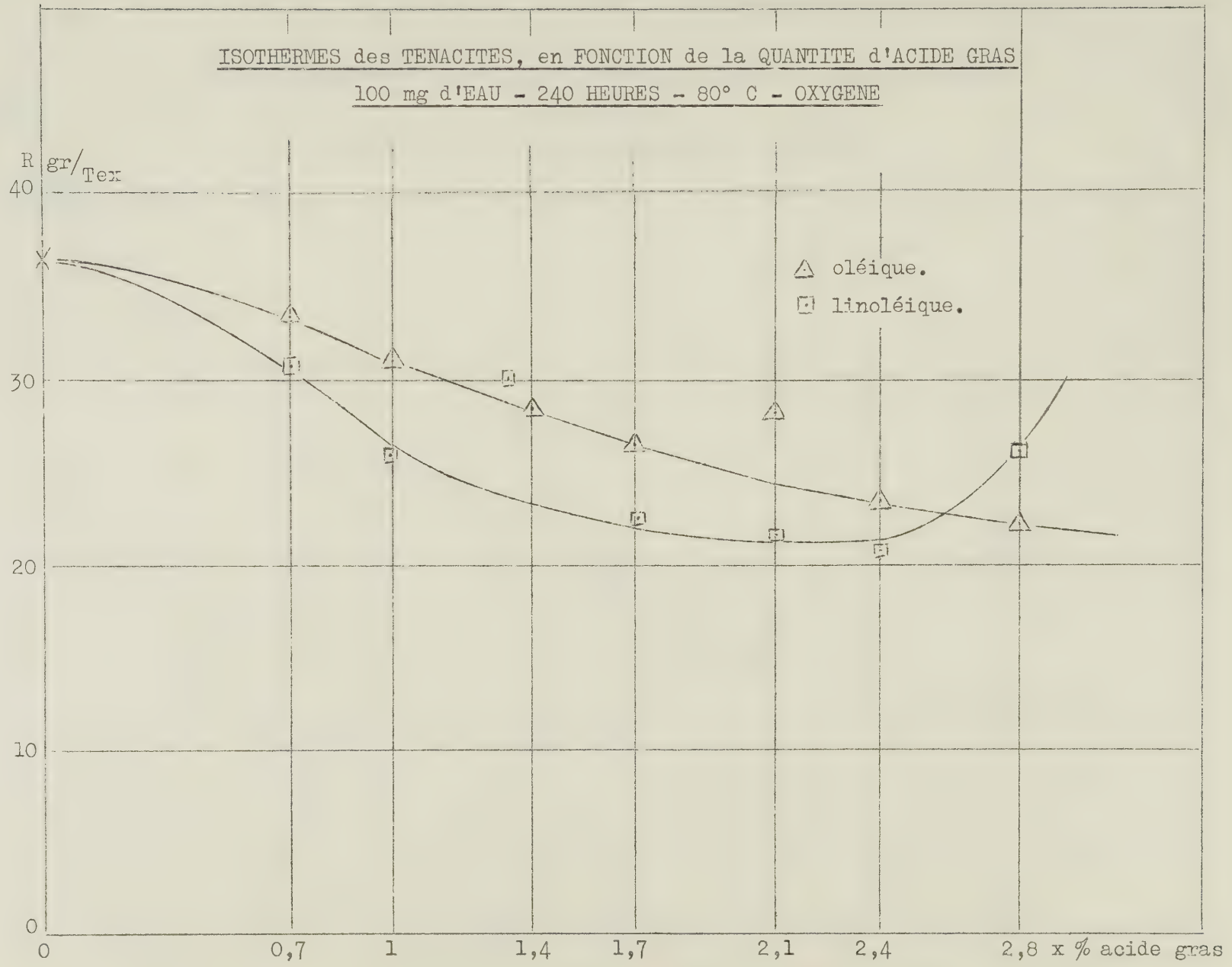
L'hypothèse de la polymérisation de l'acide linoléique et non de celle de l'acide oléique, est étayée par le fait que le premier est semi-siccatif, alors que le second est non siccatif. Par ailleurs, le Polyamide vieilli en présence d'acide linoléique est raide au toucher, analogue au papier, alors que celui vieilli avec l'acide oléique est resté souple et doux au toucher.

6 - ETUDE des MODIFICATIONS du POLYAMIDE 6.6, en PRESENCE de 100 mg. d'EAU (+ TRACES d'O_2) et de 2 % et 2,1 % d'ACIDES GRAS

Les résultats consignés dans le tableau n° 14, ne font apparaître aucun jaunissement et aucune dégradation. On pourra les comparer à ceux relatifs à l'action des mêmes quantités d'acides gras, en présence de O_2 + 100 mg. d'eau, et à ceux concernant l'action des acides gras sous O_2 sec.

On se rendra compte ainsi de l'importance du rôle joué par la vapeur d'eau.

(Voir tableau n° 14)


ISOTHERMES des TENACITES, en FONCTION de la QUANTITE d'ACIDE GRAS
100 mg d'EAU - 240 HEURES - 80° C - OXYGENE
R gr/Tex
40
30
20
10
0
△ oléique.
⊡ linoléique.
0
0,7
1
1,4
1,7
2,1
2,4
2,8 x % acide gras

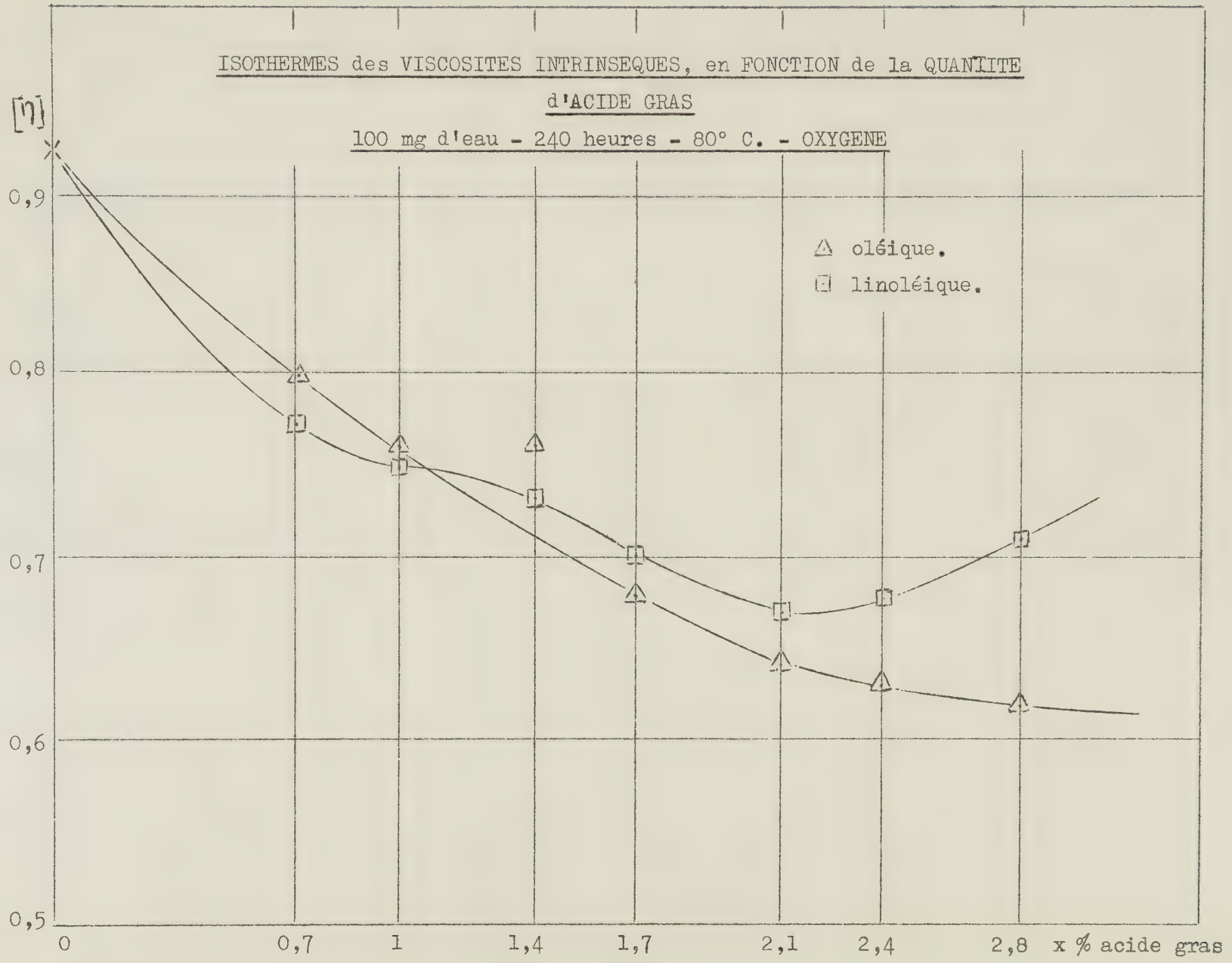

ISOTHERMES des VISCOSITES INTRINSEQUES, en FONCTION de la QUANTITE
d'ACIDE GRAS
100 mg d'eau - 240 heures - 80° C. - OXYGENE
[η]
0,9
0,8
0,7
0,6
0,5
0
0,7
1
1,4
1,7
2,1
2,4
2,8
x % acide gras
oléique.
linoléique.

TABLEAU N° 14

VIEILLISSEMENT du POLYAMIDE 6.6 - 80°C, 240 h. en PRESENCE de 100 mg. H_2O (+ TRACES d'OXYGENE)

NATURE ECHANTILLON	C_j	A	Δ A %	R	Δ R %	$[\eta]$	Δ $[\eta]$ %	M	Δ M %	D.P.	Δ (DP)%
Témoin	0	20,8	- 3,3	36,9	- 0,3	0,97	+ 2,1	12.460	+ 3,0	55,0	+ 2,8
Stéarique 2 %	0	20,5	- 4,6	37,0	0	0,98	+ 3,2	12.640	+ 4,5	55,8	+ 4,3
Oléique 2,1 %	2	20,3	- 5,6	36,8	- 0,5	0,98	+ 3,2	12.640	+ 4,5	55,8	+ 4,3
Linoléique 2,1 %	3	19,8	- 7,9	40,0	+ 8,1	0,97	+ 2,1	12.460	+ 3,0	55,0	+ 2,8

On peut, d'ailleurs, schématiser la part de chacun des réactifs comme suit (bien entendu, pour les quantités utilisées) :

REACTIFS	JAUNISSEMENT	DEGRADATION
H_2O seule	nul	nulle
O_2 seul	faible	très faible
$O_2 + H_2O$	nul	nulle
Acide éthylénique + H_2O	faible	nulle
Acide éthylénique + O_2	maximum	très sensible
Acide éthylénique + O_2+H_2O	maximum	très importante

7 - CONCLUSIONS GENERALES RELATIVES aux ESSAIS à la CHALEUR

Il ressort de l'ensemble des essais effectués en atmosphères contrôlées, pendant 10 jours, à 80°C, deux résultats essentiels :

1°) - les acides oléique et linoléique jaunissent le Polyamide 6.6, en atmosphères oxydantes, proportionnellement à leur indice d'iode et en fonction croissante de leur quantité présente sur le tissu, alors que l'acide stéarique ne provoque aucune coloration; les témoins sont également peu colorés.

2°) - les mêmes acides dégradent le Polyamide 6.6 sous oxygène, vraisemblablement par formation de peroxydes et libération d'oxygène atomique, à partir de ces derniers; la dégradation est plus importante lorsque nous avons opéré en présence de vapeur d'eau, ce que nous interprétons par la formation d'eau oxygénée à partir des peroxydes; l'acide stéarique reste sans action, et les témoins sont peu dégradés.

Des phénomènes secondaires sont également apparus :

1°) - la présence de vapeur d'eau amène des variations de ténacité plus importantes que les variations des viscosités intrinsèques, ce que nous interprétons par une attaque par l'eau oxygénée des liaisons interchaînes de préférence aux chaînes elles-mêmes.

2°) - l'acide linoléique provoque, à partir d'un certain pourcentage, une remontée des valeurs des ténacités et des viscosités intrinsèques, ce que nous attribuons à la formation de réseaux tridimensionnels au sein de la fibre.

3°) - l'augmentation de la quantité de vapeur d'eau en présence des acides oléique et linoléique provoque une lente croissance du jaunissement.

4°) - Il ne nous a pas été possible d'établir une relation entre dégradation et jaunissement.

Quant au mécanisme du jaunissement, nous tenterons de l'élucider dans le chapitre V.

C H A P I T R E V

ETUDES COMPLEMENTAIRES en vue d'ELUCIDER le MECANISME du JAUNISSEMENT et de la DEGRADATION du POLYAMIDE 6.6 en PRESENCE de MATIERES GRASSES

1 - ESSAIS à la TRIOLEINE en SOLUTION BENZENIQUE à 3 % et ESSAI à l'ACIDE LINOLEIQUE, 1 AN à l'AIR

1-1 - La trioléine purifiée utilisée n'avait pas été conservée en atmosphère d'azote, comme c'était le cas pour les acides gras. Elle avait une odeur de rance très prononcée, ce qui nous faisait préjuger de sa conïenance d'une certaine quantité de peroxydes. Les deux essais effectués, pendant 240 heures et à 80°C, sous N_2 et O_2, pour comparaison avec les acides, nous ont fourni un indice intéressant, quant à la possibilité de l'action des peroxydes formés à priori, au regard de celle des peroxydes formés in situ.

Le tableau n° 15, fait apparaître que, sous oxygène, le jaunissement, la chute de résistance à la rupture et la chute de viscosité intrinsèque sont tout à fait comparables à ce qu'avait donné l'acide oléique, peut-être même un peu supérieurs, et que sous azote ces variations prennent des valeurs déjà sensibles, ce que nous attribuons à l'action des peroxydes formés avant l'imprégnation du tissu.

(Voir tableau n° 15)

TABLEAU N° 15

VIEILLISSEMENT du POLYAMIDE 6.6, en PRESENCE de TRIOLEINE - 80°C - 240 h.

ATMOSPHERE	C_j	A	Δ A %	R	Δ R %	[η]	Δ[η] %	M	Δ M %	D.P.	Δ (DP)%
O_2	25	15,2	- 29,3	28,5	- 23,0	0,65	- 31,6	7.140	- 41,0	31,5	- 41,1
N_2	18	19,4	- 9,8	35,6	- 3,8	0,85	- 10,5	10.370	- 14,3	45,8	- 14,4

1-2 - Quant à l'essai effectué en présence de 2,8 % d'acide linoléique, et pendant 12 mois dans l'atmosphère du laboratoire, il a donné :

$$C_j = 49 \quad R = 37,3 \text{ gr/Tex} \quad A\,\% = 20 \quad \text{et} \quad [\eta] = 0,94$$

ce qui montre deux choses importantes :

1°) - Le coefficient de jaune semble tendre vers une valeur limite, la même à toute température comprise entre 20 et 80°C.

2°) - La dégradation est pratiquement nulle dans des conditions d'atmosphère et de température ordinaires, même au bout d'un temps assez long.

2 - ESSAIS à la TETRALINE en SOLUTION BENZENIQUE à 4 %

La tétraline ou tétrahydro 1-2-3-4 naphtalène, liquide de formule possède la propriété de former des hydroperoxydes en présence d'oxygène, dès la température ordinaire. Cette action s'accompagne d'un brunissement du liquide, plus rapide vers 50-60°C.

Nous avons imprégné deux bandes de Polyamide avec de la tétraline en solution benzénique à 4 %, et nous les avons fait vieillir dans les mêmes conditions que lors des essais en présence d'acides gras, l'une en atmosphère d'oxygène, l'autre en atmosphère d'azote.

Nous avons obtenu les résultats consignés dans le tableau n° 16.

Il apparaît, d'après les valeurs numériques trouvées, que la dégradation du Polyamide 6.6, est bien imputable à l'action des peroxydes, aussi bien dans le cas de la trioléine que dans celui de la tétraline.

Ceci confirme notre hypothèse sur le mode d'action des acides gras, hypothèse qu'il ne nous avait pas été possible d'étayer par la formation d'iode à partir de l'iodure de potassium acidulé. En effet, nos efforts en vue de caractériser les peroxydes lors de leur formation sur le tissu sont restés vains, sans doute à cause de la faible quantité d'acides gras présents et de l'instabilité des peroxydes.

(Voir tableau n° 16)

TABLEAU N° 16

VIEILLISSEMENT du POLYAMIDE 6.6, en PRESENCE de TETRALINE - SOLUTION BENZENIQUE à 4 %

80°C - 240 h.

ATMOSPHERE	C_j	A	Δ A %	R	Δ R %	[η]	Δ[η]%	M	Δ M %	D.P.	Δ(DP)%
O_2	18	9,2	- 57,2	13,2	- 64,3	0,76	- 20,0	8.880	- 26,6	39,3	- 26,6
N_2	4	20,0	- 6,8	37,0	0	1,00	+ 5,3	13.000	+ 7,4	57,5	+ 7,5

3 - ETUDE du JAUNISSEMENT de TISSUS de VERRE IMPREGNES d'ACIDES OLEIQUE et LINOLEIQUE

La question de savoir si le Polyamide était tout simplement teint par les produits de décomposition colorés des acides gras ou avait lui-même effectivement jauni au cours des traitements thermiques, n'était pas le problème le moins délicat. En vue de tenter de le résoudre, nous nous sommes proposés de déterminer la part du jaunissement, occasionné par les produits de décomposition des acides gras, en faisant subir le même traitement thermique aux acides gras déposés sur support inerte. Comme support, celui qui nous a semblé le plus approprié est un tissu de verre (tissu constitué en chaîne et en trame de silionne).

Nous avons donc déterminé d'abord la quantité d'acides gras retenus par un tissu de verre, par imprégnation et extraction au Soxhlet selon les processus déjà décrits (§ 6, ch. II). Le tissu de verre, aussi fin que possible, avait été auparavant dégraissé par extraction au Soxhlet par le perchloréthylène, puis immergé pendant 24 heures dans l'eau distillée légèrement acidulée par H Cl, et enfin rincé plusieurs fois dans l'eau distillée.

Nous avons opéré avec des solutions à 4 % et 2 % dans le benzène et obtenu les résultats qui suivent, P étant le poids de la fibre, p celui d'acide gras retenu :

- OLEIQUE 4 %

P = 9,861 g. ⟶ p = 0,225 gr.
P = " " ⟶ p = 0,226 gr. ⟶ p moyen = 0,225 gr. soit 2,3 % en poids.

- OLEIQUE 2 %

P = 9,881 g. ⟶ p = 0,126 gr.
P = " " ⟶ p = 0,116 gr. ⟶ p moyen = 0,121 gr. soit 1,2 % en poids.

- LINOLEIQUE 4 %

P = 10,319 gr. ⟶ p = 0,206 gr.
P = " " ⟶ p = 0,218 gr. ⟶ p moyen = 0,212 gr. soit 2,1 % en poids.

- LINOLEIQUE 2 %

P = 10,263 gr. ⟶ p = 0,108
P = 10,220 gr. ⟶ p = 0,132 ⟶ p moyen = 0,120 gr. soit 1,2 % en poids.

Il apparaît que le tissu de verre retient les acides gras dans la proportion d'environ 2,2 % de son poids lorsqu'on l'imprègne avec une solution à 4 %, et de 1,2 % de son poids lorsqu'on l'imprègne avec une solution à 2 %.

Nous avons alors préparé 5 tubes : témoin, oléique 2,2 % et 1,2 % et linoléique 2,2 % et 1,2 %, en atmosphère d'oxygène sec.

Vu la coloration brunâtre occasionnée par l'acide linoléique, nous avons fait appel, dans ce cas, à la formule donnant la différence de coloration,

$$\Delta E = (C_j^{\,2} + \Delta C^2)^{1/2} \quad (*)$$

Le vieillissement dans les conditions habituelles (240 h. à 80°C) a donné les résultats consignés dans le tableau n° 17.

TABLEAU n° 17

VIEILLISSEMENT du TISSU de VERRE IMPREGNE d'ACIDES GRAS
80°C - 240 h.

	TEMOIN	OLEIQUE 1,2 %	OLEIQUE 2,2 %	LINOLEIQUE 1,2 %	LINOLEIQUE 2,2 %
C_j	0	24	40	31	51
ΔE	0	24,8	41,5	35,6	57
COLORATION	Blanc brillant	Jaune clair brillant	Jaune brillant	Jaune terne	Jaune brunâtre

Il apparaît que le verre jaunit autant que le Polyamide 6.6, à quantités égales d'acides gras. Les chiffres sont même un peu supérieurs à ceux obtenus pour le Polyamide 6.6, ce que nous attribuons à un effet de brillance, qui n'existe pas pour du Polyamide 6.6 contenant déjà du bioxyde de titane matifiant. La coloration est elle-même plus brunâtre dans le cas de l'acide linoléique sur verre.

(*) Grandeur définie par ROCHAS et MARTIN. cf. plus loin, p.67 définition de ΔC.

Ces données semblaient bien indiquer, à priori, que la quasi-totalité du jaunissement observé à la température de 80°C sur le Polyamide 6.6 provenait des produits de décomposition des seuls acides gras, et non en partie de la formation de cycles pyrroliques, comme nous l'avions pensé en premier lieu.

4 - COMPORTEMENT au REACTIF d'EHRLICH :

1) des TISSUS de VERRE JAUNIS par les ACIDES GRAS

2) des ~~DIVERS~~ POLYAMIDES 6.6 JAUNIS par les ACIDES GRAS à 80°C, ou sans ACIDES GRAS à 140°C

3) des ~~DIVERS~~ POLYAMIDES 6.6 DEGRADES et NON JAUNIS

Le paradiméthylaminobenzaldéhyde, de formule :

lorsqu'il est mis en solution acide constitue le réactif d'EHRLICH. En présence de composés comportant un cycle pyrrolique avec une position α libre, ce réactif donne une coloration pourpre intense. Cette réaction est très sensible.

4-1 - OBSERVATIONS VISUELLES

Or, notre série d'essais préliminaires, à la chaleur, (§ 3, ch. IV) nous avait mis en présence d'un parallélisme frappant entre l'intensité du jaunissement du Polyamide et l'intensité de la coloration au réactif d'EHRLICH, pris en solution à 5 % dans l'acide sulfurique à 10 %. Et il n'était pas apparu de relation dégradation-intensité de la coloration d'EHRLICH (tableau n° 18).

(Voir tableau n° 18)

TABLEAU N° 18

RELATION JAUNISSEMENT-INTENSITE VISUELLE de la COLORATION d'EHRLICH

ATMOSPHERE	NATURE de l'ECHANTILLON	JAUNISSEMENT	DIMINUTION de la RESISTANCE à la RUPTURE	DIMINUTION de la MASSE MOLECULAIRE	REACTION au PARADIMETHY-LAMINOBEN-ZALDEHYDE	CONCLUSIONS
OXYGENE sec	TEMOIN	faible	faible	sensible	Rose pâle	Blanc et peu dégradé
	A. STEARIQUE	faible	nulle	nulle	Rose pâle	Ni jaune ni dégradé
	A. OLEIQUE	très net	très nette	très nette	Pourpre	Jaune et dégradé
	A. LINOLEIQUE	très important	nette	très nette	Pourpre vif	Jaune et dégradé
OXYGENE + VAPEUR d'EAU	TEMOIN	assez faible	nulle	assez faible	Rose pâle	Blanc et peu dégradé
	A. STEARIQUE	faible	faible	nulle	Rose pâle	Ni jaune ni dégradé
	A. OLEIQUE	très net	très nette	importante	Pourpre vif	Jaune et dégradé
	A. LINOLEIQUE	très important	très importante	très importante	Pourpre vif	Jaune et dégradé

TABLEAU N° 18 (Suite)

ATMOSPHERE	NATURE de l'ECHANTILLON	JAUNISSEMENT	DIMINUTION de la RESISTANCE à la RUPTURE	DIMINUTION de la MASSE MOLECULAIRE	REACTION au PARADIMETHY-LAMINOBEN-ZALDEHYDE	CONCLUSIONS
AIR sec	TEMOIN	faible	faible	faible	Rose pâle	ni jaune ni dégradé
	A. STEARIQUE	faible .	nulle	nulle	Rose pâle	Ni jaune ni dégradé
	A. OLEIQUE	très net	nulle	faible	Pourpre	Jaune et peu dégradé
	A. LINOLEIQUE	très important	nulle	faible	Pourpre vif	Jaune et peu dégradé
AIR + VAPEUR d'EAU	TEMOIN	faible	faible	faible	Rose pâle	Ni jaune ni dégradé
	A. STEARIQUE	faible	nulle	nulle	Rose pâle	Ni jaune ni dégradé
	A. OLEIQUE	très net	faible	très nette	Pourpre vif	Jaune et un peu dégradé
	A. LINOLEIQUE	très important	nulle	faible	Pourpre vif	Jaune et un peu dégradé
AZOTE sec	TEMOIN	faible	nulle	nulle	Incolore	Ni jaune ni dégradé
	A. STEARIQUE	faible	faible	nulle	Incolore	Ni jaune ni dégradé
	A. OLEIQUE	peu sensible	nulle	nulle	Rose pâle	Ni jaune ni dégradé
	A. LINOLEIQUE	peu sensible	faible	faible	Rose pâle	Ni jaune ni dégradé

TABLEAU N° 18

(Suite)

ATMOSPHERE	NATURE de l'ECHANTILLON	JAUNISSEMENT	DIMINUTION de la RESISTANCE à la RUPTURE	DIMINUTION de la MASSE MOLECULAIRE	REACTION au PARADIMETHYLAMINOBENZALDEHYDE	CONCLUSIONS
AZOTE + VAPEUR d'EAU	TEMOIN	faible	faible	nulle	Incolore	Ni jaune ni dégradé
	A. STEARIQUE	très faible	nulle	nulle	Incolore	Ni jaune ni dégradé
	A. OLEIQUE	sensible	nulle	nulle	Pourpre	peu jaune et peu dégradé
	A. LINOLEIQUE	faible	nulle	faible	Rose pâle	Ni jaune ni dégradé
VIDE	TEMOIN	faible	nulle	nulle	Incolore	Ni jaune ni dégradé
	A. STEARIQUE	très faible	nulle	nulle	Incolore	Ni jaune ni dégradé
	A. OLEIQUE	sensible	nulle	nulle	Rose pâle	Ni jaune ni dégradé
	A. LINOLEIQUE	faible	nulle	faible	Rose pâle	Ni jaune ni dégradé

4-2 - ETUDE PHOTOCOLORIMETRIQUE

C'est la raison pour laquelle nous avons entrepris d'étudier de façon plus approfondie le comportement au réactif d'EHRLICH des trois catégories de tissus définies dans le titre de ce paragraphe.

Nous avons traité des rectangles de 6 cm. x 9 cm. des divers tissus par 100 cm3 de réactif d'EHRLICH à 5 % dans H_2SO_4 à 10 %, pendant 1/2 heure, puis nous les avons laissé sécher 1/4 heure à l'air.

Le Polyamide 6.6, et le tissu de verre, jaunis diversement, sont ceux décrits antérieurement. Le Polyamide vierge jauni à 140°C sous oxygène, a subi le traitement pendant 3, 6, 12 et 25 heures.

Le Polyamide dégradé et non jauni a subi les traitements décrits dans le tableau n° 21, avec, pour valeurs de $[\eta]$ et R :

	H_2O_2	$NaBO_3$	$H_2S_2O_8$	KIO_4	POLYAMIDE IRRADIE 120 h. $+O_2 + H_2O$
$[\eta]$	0,77	0,90	0,62	0,74	0,75
R	19,9	27	17	30,1	11,1

Nous avons d'abord constaté trois choses importantes par examen visuel :

1°) - Le tissu de verre jauni par les acides gras devenait très légèrement rose.

2°) - Les échantillons de Polyamide jauni d'une quelconque façon devenaient d'autant plus pourpre que le coefficient de jaune était plus élevé.

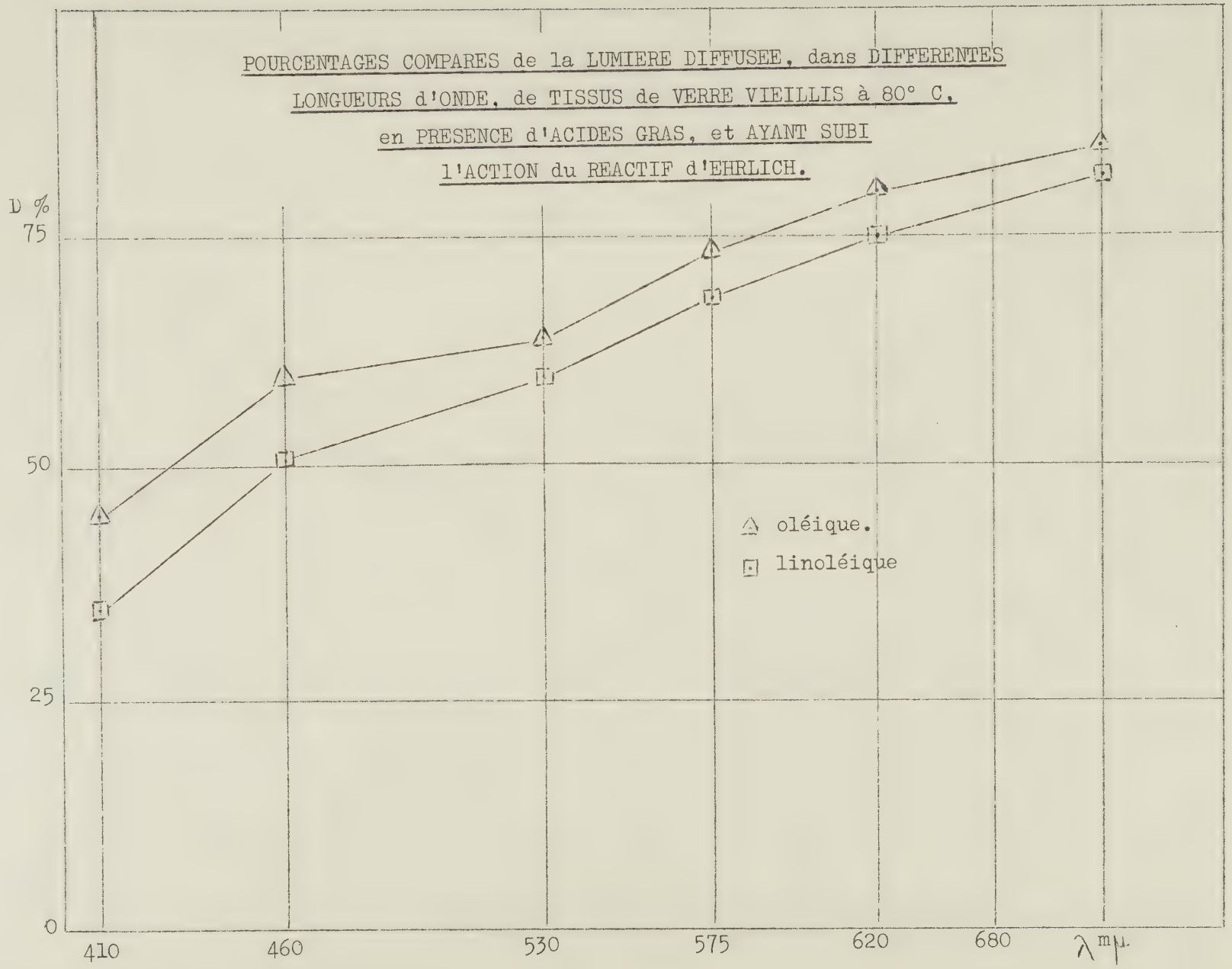
3°) - Les échantillons de Polyamide dégradés par des oxydants présentaient eux aussi une coloration très pourpre quoique à peu près blancs avant l'action du réactif d'EHRLICH.

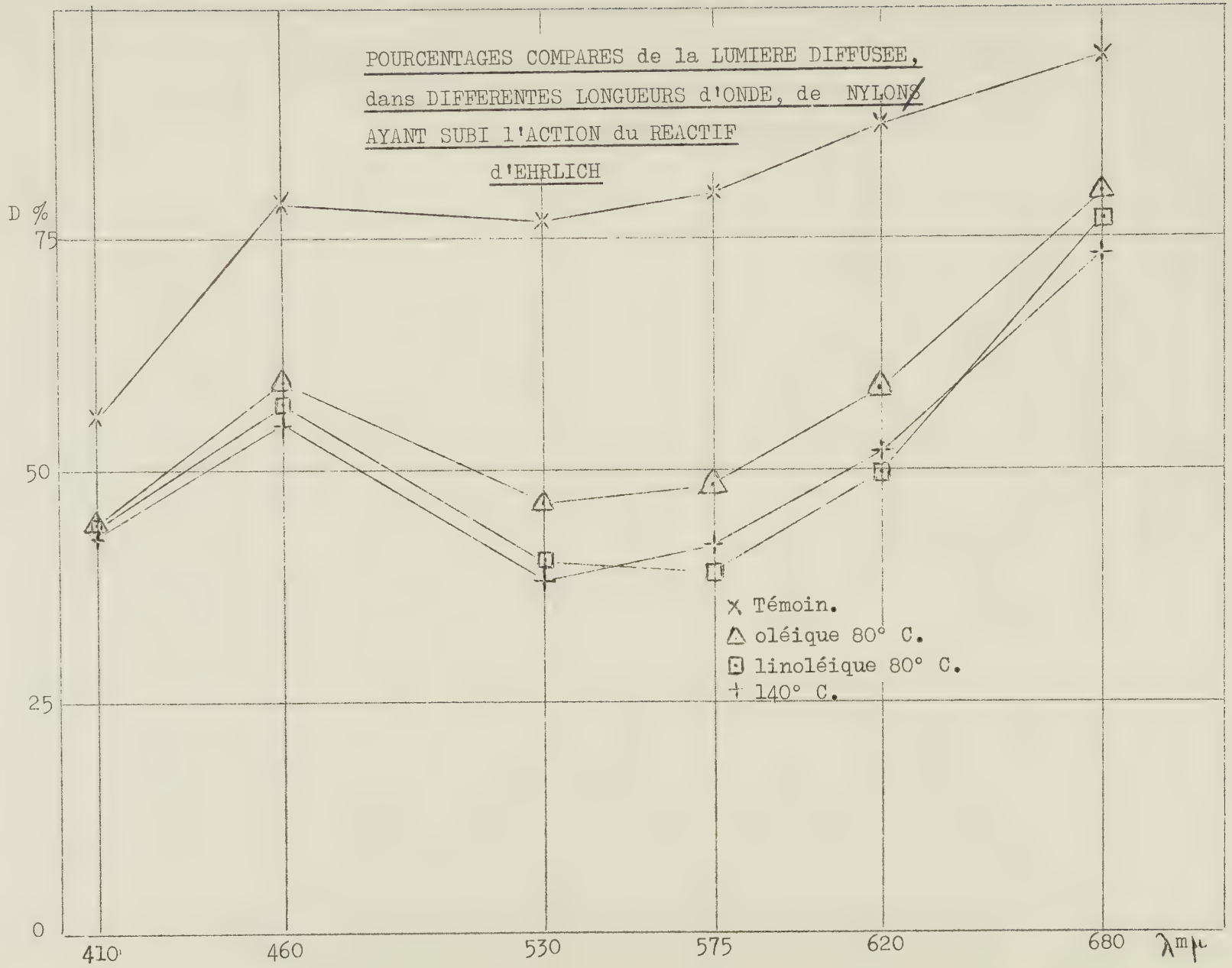
Nous avons fait les mesures de diffusion de la lumière pour chaque échantillon, en comparaison du témoin blanc correspondant, dans les 6 longueurs d'ondes déjà utilisées (410, 460, 530, 575, 620, 680 mμ) et dont on peut trouver un certain nombre de valeurs dans le tableau n° 19.

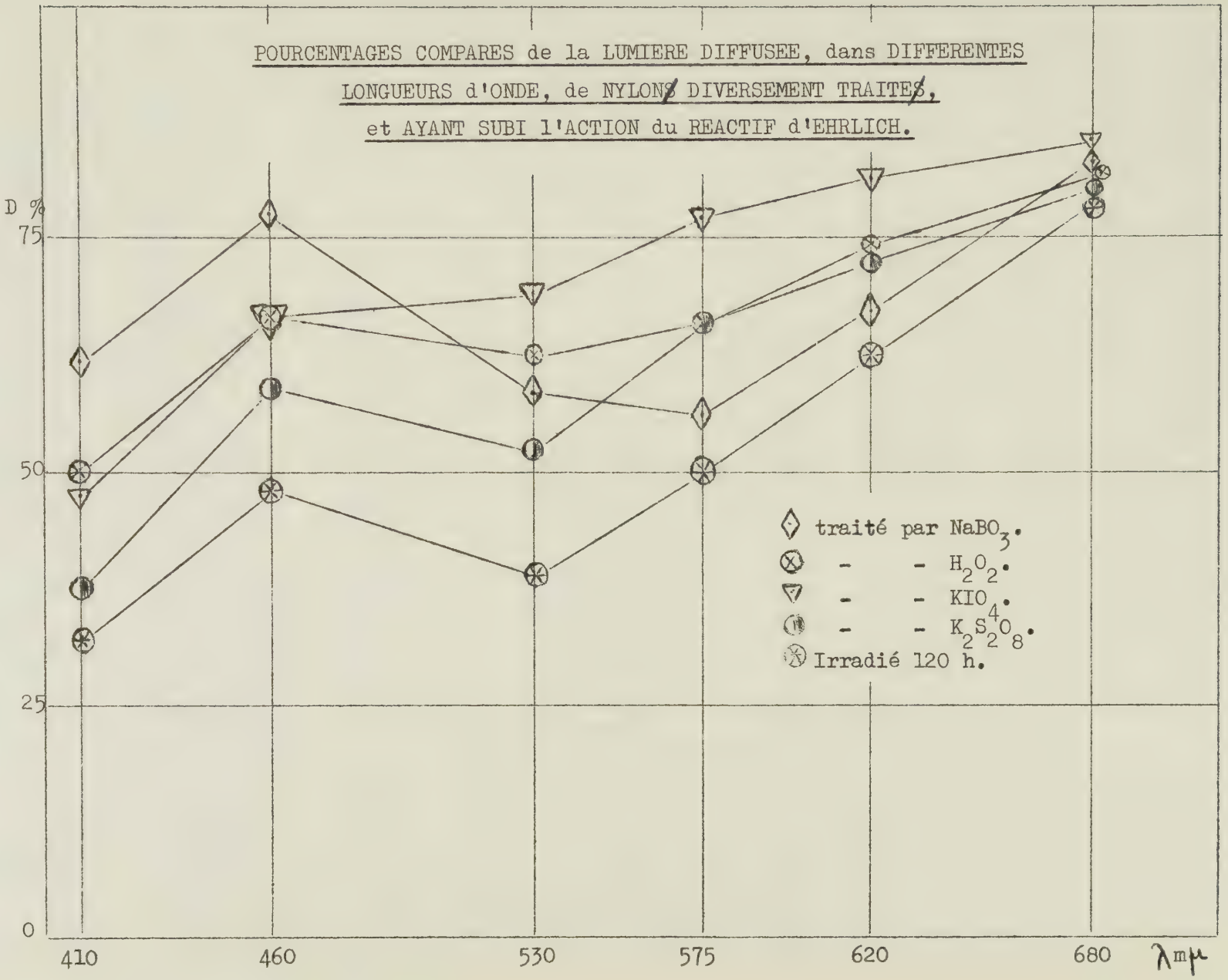
TABLEAU N° 19

POURCENTAGES D %. de la LUMIERE DIFFUSEE dans DIFFERENTES LONGUEURS d'ONDE, de DIVERS ECHANTILLONS JAUNIS et AYANT SUBI l'ACTION du REACTIF d'EHRLICH (concentration de 5 % dans H_2SO_4 10 %. 1/2 h.)

LONGUEUR d'ONDE en mμ	410	460	530	575	620	680
POLYAMIDE 6.6						
LINOLEIQUE	44	57	40	39	50	77
OLEIQUE	44	60	47	49	59	80
POLYAMIDE VIERGE vieilli à 140°C	43	55	39	42	52	73
H_2O_2 - 480 h.	50	66	62	66	74	81
Na Bo_3, 30 g/l. 15 h. 35°C	62	78	59	56	68	83
$K_2S_2O_8$ 30 g/l. 1 h. 80°C	38	59	53	66	73	80
KIO_4 30 g/l. 1 h. 80°C	48	66	69	77	81	85
IRRADIE par LUMIERE SOLAIRE 120 h.	32	49	39	50	63	79
TEMOIN BLANC	56	79	77	80	87	94
VERRE						
LINOLEIQUE 2,2 %	35	51	60	69	75	82
OLEIQUE 2,2 %	45	60	64	74	80	85


POURCENTAGES COMPARES de la LUMIERE DIFFUSEE, dans DIFFERENTES
LONGUEURS d'ONDE, de TISSUS de VERRE VIEILLIS à 80° C,
en PRESENCE d'ACIDES GRAS, et AYANT SUBI
l'ACTION du REACTIF d'EHRLICH.
D %
75
50
25
0
410
460
530
575
620
680
λ mμ
oléique.
linoléique


POURCENTAGES COMPARES de la LUMIERE DIFFUSEE,
dans DIFFERENTES LONGUEURS d'ONDE, de NYLON
AYANT SUBI l'ACTION du REACTIF
d'EHRLICH
D %
75
50
25
0
410
460
530
575
620
680
λmμ
Témoin.
oléique 80° C.
linoléique 80° C.
140° C.


POURCENTAGES COMPARES de la LUMIERE DIFFUSEE, dans DIFFERENTES
LONGUEURS d'ONDE, de NYLONS DIVERSEMENT TRAITES,
et AYANT SUBI l'ACTION du REACTIF d'EHRLICH.
D %
75
50
25
0
410
460
530
575
620
680
λmμ
traité par NaBO3.
- - H2O2.
- - KIO4.
- - K2S2O8.
Irradié 120 h.

Nous avons enfin, calculé pour chaque échantillon, la différence de clarté moyenne Δ C (*) avec le témoin blanc, grandeur qui nous a donné le plus de satisfactions. En effet, l'essai d'établissement d'un "coefficient de pourpre" s'est avéré sans intérêt. Les résultats de ces mesures sont consignés dans les tableaux n° 20, 21 et 22.

Les courbes, pourcentage D %, de la lumière diffusée en fonction de chaque longueur d'onde, ont été divisées en trois groupes :

1°) - Celles relatives aux fibres de verre, qui mettent en évidence, une croissance continue de D, lorsqu'on va du Violet au Rouge, avec un léger infléchissement dans le Vert, ce qui explique la légère coloration rose.

2°) - Celles relatives aux trois échantillons de Polyamide jaunis, comparés au témoin, qui se ressemblent étrangement, et dont les minima vers 530 - 575 mμ expliquent la forte coloration pourpre (rouge + bleu).

3° - Celles relatives aux échantillons de Polyamide dégradés par les oxydants et non jaunis, beaucoup plus capricieuses, quoique comportant toutes (sauf une, celle relative au Polyamide traité par KIO_4) un maximum dans le bleu et un minimum dans le vert, expliquant une coloration pourpre, nuancée parfois d'orangé.

Enfin, les points (Δ C, C_j) sur le dernier graphique se divisent aussi en 3 catégories :

1°) - Ceux relatifs aux fibres de verre, qui se situent sur une courbe presque linéaire de faible pente, et d'ordonnée à l'origine d'environ 24.

2°) - Ceux relatifs aux échantillons de Polyamide, plus ou moins jaunis et dégradés qui se situent de façon étonnante sur une courbe régulière qui s'infléchit horizontalement, et qui a une ordonnée à l'origine à peu près la même que la précédente (Ceci ne saurait surprendre, puisque un test d'EHRLICH négatif donne un Δ C de 21 à 24, du fait de la coloration jaune du réactif).

(*) Rappelons la définition de la différence de clarté moyenne d'un tissu coloré, en comparaison du tissu blanc de même matière : c'est la moyenne arithmétique de la différence avec 100 des pourcentages de la lumière diffusée dans chaque longueur d'onde par le tissu coloré.

3°) - Ceux relatifs aux échantillons de Polyamide oxydés par des peroxydes minéraux ou irradiés, à peu près blancs, mais dégradés ; ces derniers points se situent sur l'axe des Δ C (ou tout près).

Cet ensemble de résultats nous a finalement amenés à admettre que la réaction d'EHRLICH n'était pas un test absolu du jaunissement des Polyamides. Ce n'est pas non plus un test absolu de dégradation, comme nous l'avions pensé par la suite. Entre autres, le Polyamide jauni douze mois par l'acide linoléique et rigoureusement non dégradé, donne par exemple une coloration pourpre plus intense qu'un Polyamide jauni et dégradé par l'acide oléique pendant 240 heures sous O_2. C'est pour ces raisons, et aussi à cause de la position de la courbe entre celle relative aux tissus de verre et les points relatifs aux échantillons de Polyamide dégradés et non jaunis, que nous avons finalement pensé que la réaction d'EHRLICH était un critère, en quelque sorte "cumulatif". Cette réaction indiquerait la présence cumulée de deux sortes de produits à savoir, des produits de dégradation du Polyamide, incolores, et des produits de jaunissement, qui ne sont pas forcément des produits de dégradation.

Peut-être ces résultats sont-ils dus à une trop grande sensibilité du réactif à certains composés. Peut-être le réactif a-t-il une action sur certaines fonctions bien particulières, autres que les cycles pyrroliques.

Son comportement vis-à-vis de certains composés aldéhydiques et cétoniques avait attiré naguère notre attention.

Enfin, le fait que l'oxygène actif libéré par les peroxydes minéraux ne jaunisse pas le Polyamide 6.6, nous porte à croire finalement que l'oxygène actif libéré par les peroxydes des acides gras ne le jaunit pas non plus de façon très importante. Le jaunissement tenace produit par les acides gras serait dû en majeure partie à leurs produits de décomposition occlus dans la fibre, produisant une réelle teinture, comme nous en avons fait l'hypothèse.

Et il n'est même pas exclu qu'il y ait combinaison des acides gras par réaction de leurs fonctions carboxyles avec les fonctions amines primaires du Polyamide pour former de nouvelles fonctions amides d'une grande stabilité d'après le même mode d'action que celui des colorants réactifs. C'est ce que nous avons soupçonné lors des observations signalées dans le paragraphe 5.

(Voir tableaux n°s 20, 21, 22)

DIFFERENCES de CLARTE MOYENNE RELATIVES au TISSU de VERRE

	OLEIQUE - 1,2 %	OLEIQUE - 2,2 %	LINOLEIQUE - 1,2 %	LINOLEIQUE - 2,2 %	TEMOIN
C_j	24	40	31	51	0
Δ C EHRLICH	25,7	32	32	38	24

TABLEAU N° 21

DIFFERENCES de CLARTE MOYENNE, Δ C entre DIVERS ECHANTILLONS de POLYAMIDE ayant SUBI l'ACTION du REACTIF d'EHRLICH, et le TEMOIN BLANC, en FONCTION de C_j

l : linoléique - o : oléique - s : stéarique - v : Polyamide vierge

	l	l	l	l	l	l	l	o	o	o	o	o	v	v	v	v	v	v	v	s	l
C_j	35	36	45	24	48	15	7	22	16	19	10	3	61	51	38	15	17	8	0	5	28
Δ C EHRLICH	46,3	48,8	50	41,8	51,7	38,5	30	43,5	40,3	39,5	35,3	23,1	52,3	50,8	49,3	37,7	41,8	32,7	21,2	29,8	46,2

TABLEAU N° 22

DIFFERENCES de CLARTE MOYENNE RELATIVES au POLYAMIDE TRAITE de DIVERSES FACONS

	H_2O_2 480 h.	$NaBO_3$ 30 g/l. 15 h. à 35° C	$K_2S_2O_8$ 30 g/l. 1 h. 80°C	KIO_4, 30 g/l. 1 h. à 80°C	IRRADIE LUMIERE SOLAIRE, 120 h.
C_j	0	2	0	2	0
Δ C EHRLICH	33,5	32,3	38,5	29	48

5 - REMARQUES RELATIVES aux ESSAIS d'EXTRACTION des MATIERES GRASSES JAUNIES sur le POLYAMIDE 6.6

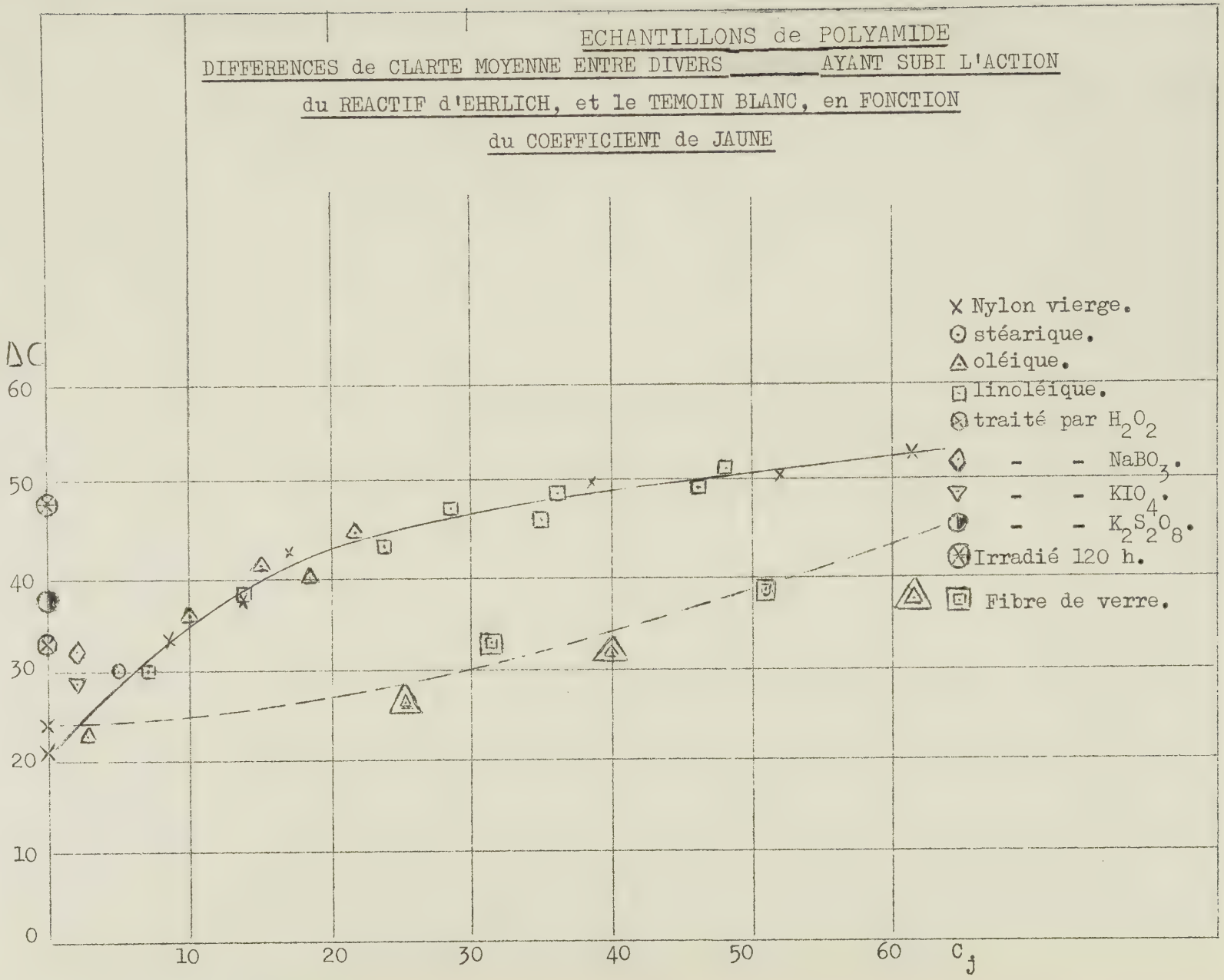
5-1 - Nous avons constaté, sur un échantillon traité en présence d'acide stéarique, qu'on ne retrouvait pas dans l'extrait sec, après 10 extractions au Soxhlet de 250 cm3 par le benzène, la totalité de l'acide gras, en principe retenu par la fibre. Mais la différence est apparue beaucoup plus importante sur l'échantillon suivant : linoléique 2,8 % + air + vapeur d'eau, 240 h. à 80°C. Sur la bande de tissu de 11,340 g. le poids théorique d'acide avant vieillissement était de 325 mg. Après vieillissement et extraction, nous avons obtenu 207 mg. d'extrait sec jaune. Le jaunissement (C_j = 46) n'avait pas varié.

5-2 - Le même échantillon, traité ensuite à l'ébullition dans KOH à 10 g/litre (rapport de bain 1 à 100) pendant une heure, rincé 3 fois à l'eau distillée et séché, avait toujours le même coefficient de jaune. Cependant, un extrait savonneux jaune était passé en solution.

5-3 - Enfin, nous avons effectué deux essais de dissolution dans l'acide formique de Polyamide jauni; l'un était un tissu vierge traité 25 heures sous oxygène à 140 ° (C_j = 61), et l'autre un tissu jauni par l'acide linoléique à 2,1 % en présence d'oxygène et de 175 mg. d'eau à 80°C pendant 240 heures (C_j = 47). Nous avons pris pour chaque essai 2 g. de Polyamide, dissous dans 40 cm3 d'acide formique à 90 %. Les deux solutions étaient jaune orangé. Nous avons ajouté 40 cm3 de benzène, agité, laissé reposer puis à nouveau agité de temps en temps. Au bout de quelques instants, une légère coloration jaune était apparue dans la couche benzénique relative à l'échantillon porteur d'acide linoléique, tandis que la couche benzénique correspondant à l'autre échantillon restait limpide et incolore. Le résultat était invariable au bout de 4 jours, et les couches "acide formique" de solution polyamidique restaient colorées en jaune-orangé.

6 - CONCLUSION des ETUDES COMPLEMENTAIRES

Les études effectuées, en vue d'élucider le mécanisme de jaunissement du Polyamide 6.6, sous l'action de diverses matières grasses, ne nous ont pas permis de tirer de conclusion très catégorique. Il semble bien que le jaunissement soit dû en majeure partie aux produits d'oxydation des matières grasses, mais il ne faut pas oublier que le Polyamide 6.6, lorsqu'il est dégradé, possède une tendance au jaunissement par lui-même accrue (1) ce qui


ECHANTILLONS de POLYAMIDE
DIFFERENCES de CLARTE MOYENNE ENTRE DIVERS AYANT SUBI L'ACTION
du REACTIF d'EHRLICH, et le TEMOIN BLANC, en FONCTION
du COEFFICIENT de JAUNE
ΔC
60
50
40
30
20
10
0
10
20
30
40
50
60
C_j
Nylon vierge.
stéarique.
oléique.
linoléique.
traité par H_2O_2
- - $NaBO_3$.
- - KIO_4.
- - $K_2S_2O_8$.
Irradié 120 h.
Fibre de verre.

nous fait penser qu'un faible jaunissement complémentaire est dû au Polyamide lui-même.

La difficulté qui nous empêche de fixer de façon précise la part de chacun des deux phénomènes, dans le jaunissement du Polyamide lors de nos essais, tient au fait que les effets de coloration ne sont pas additifs, au sens arithmétique du terme.

C H A P I T R E VI

CONCLUSIONS GENERALES

Après avoir pris les mesures préliminaires, en vue de justifier notre travail et nos méthodes, nous avons entrepris l'étude des modifications apportées au Polyamide 6.6 lorsqu'on le fait vieillir en présence de matières grasses choisies, en l'occurence les acides stéarique, oléique et linoléique, d'abord à la lumière, puis à la chaleur.

Les modifications subies par le Polyamide ont été évaluées au moyen de trois critères : les mesures de jaune, les chutes de résistance à la rupture, et les chutes de masses moléculaires viscosimétriques.

De cette façon nous avons obtenu les résultats que nous pouvons résumer ainsi :

1°) - Les essais à la lumière (artificielle et solaire) ne nous ont pas fourni de renseignements très précis, quant à l'action des acides gras sur le Polyamide 6.6. Nous avons toutefois pu noter un jaunissement sensible lorsque nous avons irradié le Polyamide en atmosphères oxydantes et en présence d'acides insaturés (oléique et linoléique). La dégradation était trop importante pour les témoins vierges, dans ces mêmes atmosphères, pour que nous pussions discriminer l'action des peroxydes des matières grasses de celle de l'oxygène ambiant.

2°) - Les essais à la chaleur (240 heures à 80°C) nous ont, par contre, donné un certain nombre de résultats :

- Les acides gras insaturés jaunissent le Polyamide 6.6 en atmosphères oxydantes, proportionnellement à leurs indices d'iode, et en fonction croissante de leur quantité. Il y a lieu, semble-t-il, d'attribuer en majeure partie ce jaunissement à une teinture du Polyamide par les produits de décomposition des acides insaturés. L'acide stéarique, n'apporte, par contre, aucun jaunissement. Dans les conditions expérimentales de vieillissement utilisées (240 h. 80°C) le Polyamide vierge ne jaunit pratiquement pas.

- Les acides gras insaturés dégradent passablement le Polyamide 6.6 vieilli sous oxygène, ce que nous avons attribué à l'action de l'oxygène atomique libéré par les peroxydes auxquels ils donnent naissance.

En effet, l'acide stéarique qui ne forme pas de peroxydes, reste sans effet, ce qui exclut l'hypothèse d'une action des fonctions carboxyles.

- La vapeur d'eau favorise très nettement la dégradation et on a établi une relation entre dégradation du Polyamide et quantité de vapeur d'eau présente dans l'atmosphère d'essai. C'est ce qui nous a permis d'interpréter ce phénomène par la formation d'eau oxygénée à partir des peroxydes, hypothèse étayée par la sensibilité particulière du Polyamide à la présence d'eau oxygénée à 130 volumes/litre.

Signalons enfin, un accroissement apparent des ténacités et des viscosités du Polyamide 6.6 vieilli en présence d'acide linoléique et en fonction de la quantité de cet acide gras présent. Il semble que l'on puisse expliquer ce phénomène par une polymérisation de l'acide linoléique au sein de la fibre Polyamide.

TABLE DES REFERENCES

(1) P. ROCHAS et J.C. MARTIN. Thèse soutenue le 10 Janvier 1959, à la Faculté des Sciences de LYON. pp. 17, 32, 65, 72, 88. Bulletin I.T.F. 1959, n° 83, 41.

(2) G.S. EGERTON, De Tex. 11, 1, 28, 30-6, (1952).

(3) Bernard J. ACHHAMMER, FRANK W. REINAHRDT, GORDON M. KLINE, Natl. Bur. Standards (U.S.) Circ. 525, 253-80 (1953).

(4) W.G. SETTELE, S.V.F. 1, 22-25 (1960).

(5) M. SCHWEMMER, Text. Runds. 11, 1-15, (1956).

(6) E. VINEA, Ind. Textilia (Bucarest) 8, 64-68, (1957).

(7) F.H. STEIGER, Text. Res. J. 27, 459-65 (1957).

(8) T. YASUDA et Y. SATO, J. Soc. Text. Cell. Ind. Japan, 13, 338-44 (1957).

(9) T. HASSELSTROM, H.W. COLES, C.E. BALMER, M. HANNIGAN, M.M. KEELER, R.J. BROWN, Text. Res. J . 22, 742-48 (1952).

(10) Michel POLONOWSKI, Traité de Biochimie Médicale, p. 719.

(11) Olaf MICKELSEN, Ancel KEYS, J. Biol. Chem. 149, 479-90 (1943). Rés. C.A. 38, 150^{8} .

(12) Herbert O. CALVERY, John H. DRAIZE, Edwin P. LANG, Physiol. Rev. 26, 495-540 (1946) - Rés. C.A. 41, 1306^{a} .

(13) Aiko KAWAHATA, Ikagu to SEIBUTSUGAKU (Med. et Biol.) 20, 41-4, (1951.) Rés. C.A. 45, 10347[d].

(14) Francis M. THURMON, Bertha OTTENSTEIN, J. Invest. Dermatol. 18, 333-9 (1952).

(15) R.M.B. Mac KENNA, V.R. WHEATLEY, A. WORMALL, J. Invest. Dermat. 15, 33-47 (1950). Rés. C.A. 45, 9149[g].

(16) R.M.B. Mac KENNA, V.R. WHEATLEY, A. WORMALL, Biochem. J. 52, 161-8 (1952). Rés. C.A. 47, 731[c] .

(17) A.T. JAMES, V.R. WHEATLEY, Biochem. J., 63, 269-73 (1956).

(18) P. RIVALS, L. MARGAILLAN, Traité des mat. grasses et Ind. dérivés, p. 313, et 330.

(19) G.S. HARTLEY, D.F. RUNNICLES, Proc. Roy. Soc. A 168, 424, (1938).

(20) K. SWANSTON, R.C. PALMER, J. Soc. Dyers et Col. Déc. 1950, 66, 632-38.

(21) J.H. JONES, J. Ass. Official Agr. Chem. 28, 398-409 (1945). Rés. C.A. 1945, 39, 3951.

(22) S.R. EPTON, Trans. Faraday Soc. 44, 226-30 (1948).

(23) T. BARR; J. OLIVER, W.V. STUBBINGS, J.S.C.I. 67, 45, (1948).

(24) J.M. PRESTON, J. Soc. Dyers et Col. 61, 165, (1945).

(25) F. PREMERL, Kemi Zbornik, 47-58 (1951).

(26) A.S. WEATHERBURN, G.R.F. ROSE, C.H. BAYLEY, Can. J. Res. F 28, 51-61 (1950)

(27) A.S. WEATHERBURN, C.H. BAYLEY, Text. Res. J., 22, 797-812,(1952)

(28) A.S. WEATHERBURN, G.R.F. ROSE, C.H. BAYLEY, Can. J. Res. F 27, 179-193, (1949).

(29) W.A. FESSLER, Am. Soc. Testing Materials, Papers on evaluation of soaps and detergents, Spec. Techn. Publ. n° 115, 9-12,(1951).

(30) M.R.J. SALTON, A.E. ALEXANDER, Research London, 2, 247-8 (1949).

(31) L. H. FLETT, L.F. HOYTT, J.E. WALTER, J.A.O.C.S. Mars 1955, 166-68 et Bull. I.T.E.R.G. Juillet 1955, 523-24.

(32) H.C. EVANS, J. Colloid Science, 13, 6, 537-52 (1958).

(33) G. KING, Proc. Symposium Colston Research Soc. 10, 322-42 (1958).

(34) J. OLIVER, C. PRESTON, Nature, 164, 242-3 (1949).

(35) H. KÖLBEL, K. HÖRIG, Angewandte Chemie, 22, Nov. 1959, 71, 691-97. Rés. C.A. 54, 7, 7159^{g}.

(36) D.C. KNOWLES Jr., J. BERCH, A.M. SCHWARTZ, J.A.O.C.S. 29, 4, 158-61 (1952).

(37) R.E. WAGG, Mrs. G.D. FAIRCHILD, J.T.I., 49 T, 455-63.

(38) Francis W. MINOR, Anthony M. SCHWARTZ, E.A. Wulkow, Laurence C. BUCKLES, Text. Res. J. 29, 931-39 (1959).

(39) Arthur L. MEADER, Jr, Bernard A. FRIES, Ind. Engg. Chem. 44, 1636-48 (1952). Rés. C.A. 46, 10.647^{c}.

(40) Antonio FAVA, Henry EYRING, Journal of Physical Chemistry, 60, 890-8 (1956).

(41) T.F. BOYD, R. BERNSTEIN, J.A.O.C.S. 33, 12, 614-9 et Rev. Fr. Corps Gras 3 Mars 1957, 165.

(42) M. ROBINET, J. ROUSSEL, G. GUEBEN, J. OOVAERTS, Ann. Scient. Text. Belges, 3, 58-66, Sept. 1959.

(43) M. HAYASHI, Bull. Chem. Soc. Japan, 33, 1184-88 (Sept. 1960) Rés. J.S.D.C. 77, 2, 81.

(44) C.B. BROWN, Research I. 46-48 (1947).

(45) O. OLDENROTH, Fette, Seifen, Anstrichmittel, 62, 1, 13-18, (1960).

(46) W.C. POWE, et W.L. MARPLE, J.A.O.C.S. 37, 136-138 (1960).

(47) E. WALTER, Fette, Seifen, Anstrichmittel, 61, 188-93 (1959).

(48) A.S. WEATHERBURN, C.H. BAYLEY, text. Res. J ., 27, 5, 358-61 (1957).

(49) O. MECHEELS, Melliand Textilberichte, 36, 11, 1129-35 et 36, 12, 1259-66 (1955).

(50) Anonyme. Z. ges. Textilind. 57, 16, 1052-3 (1955).

(51) O. OLDENROTH, Z. ges. Textilind. 60, 634, 15 Juillet 1958.

(52) O. VIERTEL, Melliand Textilberichte, 38, 9, 1023-9, (1957).

(53) KLING et MAHL, Melliand Textilberichte, 31, 407, (1950).

(54) A. Von SEGESSER, H. STÜPEL, Textil Rundschau, 7, n° 3, 93 (1952).

(55) H. SONNECK, Deutsche Textiltechnik , 8, 9, 433 (1958), et 9, 8, 437, (1959).

(56) Emilio CERBARO, Boll. Cotoneira, 36, 26, (1941). Chem. Zentr. 1941, II, 2616 et Rés. C.A. 38, 2497[5].

(57) O. VIERTEL, Textil Praxis, 10, 1042, (1955).

(58) E. WALTER, Melliand Textilberichte, 40, 6, 646-51 (1959).

(59) M. BRYNER, S.V.F. 15, 1, 48, (1960).

(60) W. CHENDOR, Tluszce i Srodki Piorace, 3, 6, 403-4 (1959) et Rés. Corps Gras, 3, 160, (1960).

(61) G.C. TAYLOR, B. Sc.,Dyer, 114, 4, 267.

(62) F.D. SNELL, A.A. T.T. (Am. Ass. Text. Technol.) 5, 4, 155-61 (1950)

(63) Rayonne Revue 4, 1957, et Ind. Text. n° 847, 486, (1957).

(64) ALBINSON, Power Laundry, Wool Supp. (1955).

(65) Textile World, 107-180, 9,(1957.)

(66) W. BRENNECKE, Bull. C.N.R.S. 18, (VI) 3723, 10,(1957.)

(67) B.N. MC KEE, E.D. ROSEBERRY, Rayon and Synthetic Textiles, 32, 5, 62 et 32, 6, 54, (1951).

(68) M. NAUDET, Prof. Fac. Sc. Marseille, Journée d'étude sur l'altération oxydante des Corps Gras, 30, 4, (1959).

(69) J.P. WOLFF, Directeur E.S.A.C.G. ibid.

(70) C.H. LEA, Proc. Royal Soc. (Londres) 175, 108, (1931).

(71) O.H. WHEELER, Oil and Soap, 9, 89, (1932).

(72) R.A. CHAPMAN, K. MACKAY, J.A.O.C.S. 26, 360, (1949).

(73) J. GLAVIND, S. HARTMANN, Acta Chem. Scand. 3, 915, (1949).

(74) Association Française de Normalisation, NF T. 60-203, Juin 1948.

(75) HUGGINS, J. Am. Chem. Soc. 64, 2716, (1942).

(76) STAUDINGER, HEUR, Ber. 63 B, 222-34, (1930).

(77) KUHN, Kolloid Z. 62, 269, (1933).
Kolloid Z. 68, 12, (1934).

(78) MARK, Der Feste Körper, Huzel Leipzig, 103, (1938).

(79) HOUWINK, J. Prakt. Chem. 157, 15, (1940).

(80) G.B. TAYLOR, J. Am. Chem. Soc. 69, 635, (1947).

(81) J. PINTE, Tiba, 8, 899-907, (1930).

(82) Hans MEYER, Faserforsch. und Textiltechnik, 3, 45-58, (1952) et C.A. 47, 6662^{e} .

(83) Charles D. HODGMAN, Handbook of Chemistry and Physics, 33d edition, 1934, et 2011.

(84) M. HAISSINSKY, "La Chimie nucléaire et ses applications", 316-17.

(85) R. JEFFRIES, Journal of the Textile Institute, 51, 10, T404, (1960).

-=-=-=-=-=-=-

TABLE des MATIERES

Page :

CHAPITRE I

INTRODUCTION 1

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE 2

1 - Jaunissement du Polyamide 6.6 à la lumière ou à température élevée 2

2 - Composition de la sueur, du sébum, des savons 3

3 - Rétention des corps gras par les Polyamides 4

4 - Jaunissement des Polyamides par les corps gras 6

5 - Les processus d'oxydation des corps gras éthyléniques 7

CHAPITRE II

METHODES DE TRAVAIL 9

1 - Matières utilisées : Tissu de Polyamide 6.6, acides gras 9

1.1 - Tissu de Polyamide 6.6 9

1.2 - Acides gras 10

1.2.1 - Mesure des indices de réfraction 10

1.2.2 - Mesure des indices d'iode 10

1.2.3.- Mesure des indices d'acide, conservation, pH 11

2 - Méthode de mesure des ténacités et des allongements de rupture 12

3 - Méthode de mesure de la viscosité des solutions de Polyamide - Calcul de la masse moléculaire 12

3.1 - Généralités 12

3.2 - Choix du solvant du Polyamide - Calcul de M . 14

3.3 - Mesure des viscosités 15

Page :

4 - Définition et mesure du jaunissement 15
5 - Méthode et appareil d'imprégnation du tissu 17
6 - Méthode de détermination de la quantité de matière grasse 17
7 - Méthode de préparation de tubes scellés en vue du vieillissement 19
7.1 - Tubes scellés 19
7.2 - Appareil à vide 19
7.3 - Atmosphères utilisées 20
7.4 - Vérification théorique et pratique de la non-volatilité des acides gras dans le vide 20
8 - Validité des mesures de viscosité 21
8.1 - Variation du temps d'écoulement du solvant, lorsqu'on y introduit des acides gras 21
8.2 - Validité de la formule de HUGGINS 22

CHAPITRE III

ETUDE DES MODIFICATIONS DU POLYAMIDE 6.6 IMPREGNE D'ACIDES GRAS, SOUS L'ACTION DE LA LUMIERE

25

1 - Programme d'essais 25
2 - Essais à la lumière artificielle 25
2.1 - Principe et mode d'utilisation du Weather-o-meter et du Xénotest 25
2.2 - Résultats expérimentaux et interprétation ... 26
3 - Essais à la lumière solaire 28
3.1 - Description et mode d'utilisation de l'héliostat 28
3.2 - Résultats expérimentaux et interprétation .. 29
3.3 - Essais effectués à 30°C à l'obscurité, pour comparaison avec les essais effectués à la lumière solaire 32
4 - Conclusions relatives aux essais à la lumière 34

Page :

CHAPITRE IV

ETUDE DES MODIFICATIONS DU POLYAMIDE 6.6 IMPREGNE DE MATIERES GRASSES, SOUS L'ACTION DE LA CHALEUR

35

1 - Programme d'essais 35

1.1 - Du point de vue théorique 35

1.2 - Du point de vue pratique 35

1.3 - Conditions expérimentales de vieillissement . 36

2 - Description de l'étuve thermostatée 37

3 - Essais préliminaires 37

3.1 - Première série d'essais 37

3.2 - Deuxième série d'essais 41

3.3 - Interprétation des résultats 44

4 - Etude des modifications du Polyamide 6.6, en présence d'oxygène, de 2 et 2,1 % d'acides gras, et en fonction de la quantité de vapeur d'eau 45

4.1 - Résultats 45

4.2 - Calcul de la reprise d'humidité - Interprétation des résultats 48

5 - Etude des modifications du Polyamide 6.6, en présence d'oxygène, de 100 mg. d'eau et en fonction de la quantité d'acides gras 49

5.1 - Résultats 50

5.2 - Interprétation des résultats 52

6 - Etude des modifications du Polyamide 6.6, en présence de 100 mg. d'eau (+ traces d'or) et de 2 % et 2,1 % d'acides gras 52

7 - Conclusions générales relatives aux essais à la chaleur 54

CHAPITRE V

ETUDES COMPLEMENTAIRES EN VUE D'ELUCIDER LE MECANISME DU JAUNISSEMENT ET DE LA DEGRADATION DU POLYAMIDE 6.6 EN PRESENCE DE MATIERES GRASSES

55

1 - Essais à la trioléine en solution benzénique à 3 % et essai à l'acide linoléique, 1 an à l'air 55

Page :

2 - Essais à la tétraline en solution benzénique à 4 % . 57

3 - Etude du jaunissement de tissus de verre imprégnés d'acides oléique et linoléique 59

4 - Comportement au réactif d'EHRLICH :
1) des tissus de verre jaunis par les acides gras,
2) des divers Polyamides 6.6 jaunis par les acides gras à 80°C ou sans acides gras à 140°C,
3) de divers Polyamides 6.6 dégradés et non jaunis.. 61

4.1 - Observations visuelles 61

4.2 - Etude photocolorimétrique 65

5 - Remarques relatives aux essais d'extraction des matières grasses jaunies sur le Polyamide 6.6 70

6 - Conclusions des études complémentaires 70

CHAPITRE VI

CONCLUSIONS GENERALES 73

Table des références 75

Table des matières 83

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

LE PHENOMENE DE COACERVATION

VU :
Les Membres du Jury,

MM. J. COLONGE
J. DREUX
C. EYRAUD
P. ROCHAS

VU et APPROUVE :
Pour le Doyen de la Faculté des Sciences,

L'Assesseur :
J. BRACONNIER

VU et ACCORDE le permis d'imprimer :

LYON, le 6 Octobre 1961
Le Recteur,
Président du Conseil de l'Université,

P. LOUIS.